République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté : Mathématiques, Informatique et Sciences de la matière
Département : Sciences de la matière
Laboratoire de domiciliation : Laboratoire de Chimie Appliquée - LCA

THÈSE

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE DOCTORAT EN 3ème CYCLE

Domaine : Sciences de la matière   Filière : Chimie
Spécialité : Chimie Moléculaire

Présentée par

Mouhssin BOULBAZINE

Intitulée

Réactivité et propriétés électroniques des nanoclusters bimétalliques CuM (M = Ni et Mn)

Soutenue le : ……………….   Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Rachid MERDES	**Professeur**	Univ. de 8 Mai 1945-Guelma	Président
Abdel-Ghani BOUDJAHEM	**Professeur**	Univ. de 8 Mai 1945-Guelma	Encadreur
Abdelhafid DJEROUROU	**Professeur**	Univ. d'Annaba	Examinateur
Yamina BERREDJEM	**Professeur**	Univ. de Souk Ahras	Examinatrice
Salem CHAGUETMI	**M.C.A**	Univ. de 8 Mai 1945-Guelma	Membre invité

Année Universitaire : 2018/2019

Dédicace

À ma merveilleuse famille

À mon père pour tout ce qu'il a fait de moi, pour son amour, son soutien moral et pour toute la confiance qu'il m'a toujours témoigné.

À ma mère pour ses sacrifices, ses encouragements et ses prodigieux conseils.

À mes frères et mes sœurs pour leurs encouragements.

Et à tous ceux que je ne nomme pas, mais qui se reconnaîtront.

Je dédie ce modeste travail

Remerciements

Je remercie, tout d'abord le Bon Dieu pour m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser cette thèse; qui représente le travail d'un peu plus de trois ans de recherche. Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de recherche «Chimie Appliquée», sous la direction du professeur Abdel-Ghani BOUDJAHEM de l'université 8 mai 1945 Guelma.

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de thèse le professeur BOUDJAHEM Abdel-Ghani d'avoir bien assuré la direction et l'encadrement de mes travaux de thèse. Merci pour votre gentillesse, votre patience et vos précieux conseils. J'ai beaucoup apprécié de travailler à vos côtés tant sur le plan scientifique que sur le plan humain. Je garde toujours beaucoup de plaisir à discuter avec vous et à bénéficier de vos conseils.

Je remercie sincèrement le professeur MERDES Rachid, directeur du laboratoire de Chimie Appliquée à l'Université de Guelma pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury d'examen.

Mes vifs remerciements à DJEROUROU Abdelhafid, professeur à l'universitaire de BADJI Mokhtar-Annaba d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements s'adressent aussi à Mme BERREDJEM Yamina, professeur à l'université de Med Cherif Messaadia-Souk Ahras d'avoir accepté de juger ce travail.

Je témoigne enfin toute ma reconnaissance à ma famille, mes collègues ainsi que toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Abstract

The physicochemical properties of the CuM (M = Ni and Mn) clusters have been systematically investigated by means of density functional theory (DFT). The stability of these binary clusters has been studied in terms of the binding energies (E_b), the second-order differences of the total energies (Δ^2E), the fragmentation energies and the HOMO-LUMO gap energies (E_g). The obtained results for the $CuNi_n$ clusters reveal that the Ni_4Cu, Ni_5Cu and Ni_7Cu clusters are found to be more stable that than all other clusters. Higher HOMO-LUMO gap was observed for Ni_5Cu cluster (2.265 eV), indicating its higher chemical stability. The magnetism calculations show that the magnetic moment is mostly located on the Ni atoms, and the contribution of the Cu atom to the total magnetic moment in the Ni_nCu clusters is very small. For the Cu_nMn clusters, the obtained results show that the Cu_6Mn and Cu_9Mn clusters are found more stable than the neighboring clusters. The calculated HOMO-LUMO energy gaps vary from 0.471 to 2.444 eV, suggesting a semiconductor-like feature of these binary clusters. The condensed Fukui function (f_k^+) for nucleophilic attack has been calculated for each atom in Cu_nMn clusters, and the results exhibit that the reactivity was mainly localized at the Mn atom. The analysis of the magnetic properties indicates that the Cu atoms in Cu_nMn clusters show an antiferromagnetic alignment with respect to the Mn atom's magnetic moment, and the magnetic moment of these clusters mostly originates from Mn atom.

Keywords: DFT, CuM (M = Ni and Mn) clusters, HOMO-LUMO energy gaps, stability, electronic and catalytic properties.

ملخص

تمت دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية للنانو جسيمات CuM (M = Ni et Mn) بشكل منهجي بواسطة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). تمت دراسة ثبات هذه النانو الجسيمات من حيث الطاقات الربط، وفرق الطاقات من الدرجة الثانية، وطاقات التفكك، وفجوات الطاقة HOMO-LUMO. تكشف النتائج لنانو جسيمات $CuNi_n$ التي تم الحصول عليها أن النانو جسيمات Ni_4Cu و Ni_5Cu و Ni_7Cu أكثر استقرارًا من جميع النانو جسيمات الأخرى. لوحظت فجوة (HOMO-LUMO) أعلى في النانو جسيمات Ni_5Cu (2.265 الكترون فولت)، مما يشير إلى ثباتها الكيميائي العالي. تظهر الحسابات المغناطيسية أن العزم المغناطيسي يقع في الغالب على ذرات النيكل، ومساهمة ذرة النحاس إلى العزم المغناطيسي الإجمالي في النانو جسيمات Ni_nCu صغيرة جدا. علاوة على ذلك، تم أيضًا التحقق من الثبات، الخصائص الإلكترونية والتفاعلية لنانو جسيمات Cu_nMn. تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن النانو جسيمات Cu_6Mn و Cu_9Mn تم العثور على انها أكثر استقرارا من النانو جسيمات المجاورة. تتراوح فجوات الطاقة (HOMO-LUMO) المحسوبة من 0.471 إلى 2.444 الكترون فولت، مما يشير إلى ميزة نصف الناقل لهذه النانو جسيمات. تم حساب الدالة فوكوي المكثفة (f_k^+) للهجوم نيوكليوفيل لكل ذرة في النانو جسيمات Cu_nMn، وتظهر النتائج أن التفاعل كان موضعيًا بشكل رئيسي على ذرة Mn. يشير تحليل الخصائص المغناطيسية إلى أن ذرات النحاس في النانو جسيمات Cu_nMn تظهر خصائص مغناطيسية حديدية مضادة فيما يتعلق بالعزم المغناطيسي لذرة Mn ، وينتج العزم المغناطيسي لهذه النانو جسيمات في الغالب من ذرة Mn.

كلمات المفتاحية: DFT، النانو جسيمات CuM (M = Ni et Mn) ، فجوات الطاقة HOMO-LUMO، الثبات، الخصائص الإلكترونية و التفاعلية.

Résumé

Les propriétés physicochimiques des clusters CuM (M= Ni et Mn) ont été systématiquement étudiées à l'aide de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). La stabilité des clusters binaires a été étudiée en termes des énergies de liaisons (E_b), les différences d'énergies au second ordre (Δ^2E), les énergies de fragmentation et les écarts énergétiques HOMO-LUMO (E_g). Les résultats obtenus pour les clusters $CuNi_n$ révèlent que les clusters Ni_4Cu, Ni_5Cu et Ni_7Cu sont plus stables que tous les autres clusters. Un écart plus important entre HOMO et LUMO a été observé pour le cluster Ni_5Cu (2.265 eV), indiquant une grande stabilité chimique pour ce cluster. Les calculs du magnétisme montrent que le moment magnétique est principalement localisé sur les atomes de Ni, et la contribution de l'atome de Cu dans le moment magnétique des clusters a été trouvée presque négligeable. Les résultats obtenus pour les clusters Cu_nMn montrent que les clusters Cu_6Mn et Cu_9Mn sont plus stables chimiquement que les autres clusters. Les écarts énergétiques HOMO-LUMO de ces clusters varient entre 0.471 et 2.444 eV, ce qui suggère un caractère semi-conducteur des clusters binaires. La fonction de Fukui condensée (f_k^+) a été aussi calculée pour les clusters Cu_nMn, et les résultats obtenus révèlent que la réactivité est fortement localisée sur l'atome de Mn. Pour le magnétisme des clusters Cu_nMn, l'analyse des résultats indique que le moment magnétique des clusters provient essentiellement de l'atome de Mn.

Mots-clés : DFT, clusters CuM (M = Ni et Mn), stabilité, l'écart énergétique HOMO-LUMO, propriétés électroniques et catalytiques.

Table des matières

Table des matières

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

AEV	Affinité électronique Verticale
AIM	Atoms in Molecules
CI	Configuration Interaction
DFT	Density Functional Theory
DOS	Density Of State
EIV	Énergie d'Ionisation Verticale
ELF	Electron Localization Function
GGA	Generalized Gradient Approximation
GTO	Gaussian Type Orbital
HF	Hartree Fock
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
KS	Kohn Sham
LDA	Local Density Approximations
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCSCF	Multi Configuration Self Consistent Field
MP	Møller Plesset Perturbation Theory
NAO	Natural Atomic Orbital
NBO	Natural Bond Orbital
NHO	Natural Hybrid Orbitals
NPA	Natural Population Analysis
PDOS	Partial Density Of State
SCF	Self Consistent Field
STO	Slater Type Orbitals
TF	Thomas Fermi Model

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les clusters métalliques ont attiré beaucoup d'attention dans ces dernières décennies. Une raison possible de cet énorme intérêt réside dans les propriétés physico-chimiques spécifiques de ces clusters métalliques en comparaison avec celles des métaux massifs [1-6]. Les applications des petits clusters métalliques englobent diverses disciplines scientifiques, notamment la chimie, la physique, la biologie, la médecine biologique et le génie électronique. Les utilisations potentielles fascinantes de ces clusters incluent les capteurs chimiques [7,8], la lithographie industrielle [9,10], les diodes électroluminescentes [11], les ordinateurs quantiques, les points quantiques et les appareils électroniques. La catalyse se situe au cœur de notre excellence de vie. Par exemple, l'industrie chimique dépend de la catalyse pour produire des produits chimiques essentiels et des polymères largement utilisés dans la vie quotidienne. Les décharges plus propres des voitures modernes, l'abondance d'aliments frais dans nos magasins et notre vie plus saine grâce aux nouveaux médicaments sont créées par l'efficacité et la stabilité de la catalyse. Dans le même temps, la catalyse protège l'atmosphère et il est donc important pour le nouveau paradigme de la chimie verte.

Les études expérimentales et théoriques sur les clusters métalliques sont très importantes pour une meilleure compréhension des propriétés chimiques et physiques, y compris l'effet du phénomène de catalyse et d'adsorption [12-22]. Les clusters métalliques ont également un potentiel important en tant que catalyseurs très actifs et sélectifs pour divers réactifs [23-28]. Par exemple, les clusters à base de nickel montrent une excellente activité et une sélectivité élevée pour les réactions d'hydrogénation et hydrotraitement [29-36]. Les résultats obtenus par de nombreuses études montrent une grande activité et sélectivité des clusters de nickel [37-40]. En plus, l'expérience montre aussi que la réactivité de ces clusters a été fortement influencée par la taille des clusters, la méthode de préparation, le choix du sel précurseur et la nature du support. Aussi, les études expérimentales montrent que les clusters à base de cuivre présentent une excellente réactivité pour la réaction d'oxydation du CO, et la réactivité de ces clusters dépend fortement de la dispersion de clusters sur la surface de support et de leurs tailles [41]. Les clusters bimétalliques de métaux de transition (TM) ont attiré une attention considérable ces dernières années en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leur excellente activité catalytique [42,43]. Les propriétés des clusters bimétalliques peuvent être modifiées en modifiant leurs structures et leurs tailles. Le dopage des clusters de métaux de

transition avec d'autres métaux de transition a été étudié pour déterminer les nouvelles propriétés optiques, électroniques, magnétiques, et de catalyse requise en sciences médicales, microélectroniques, et en industrie chimique. Dans la littérature, plusieurs rapports expérimentaux et théoriques sont disponibles pour étudier les propriétés des clusters bimétalliques.

Dans cette thèse, nous avons étudié la stabilité, la réactivité, les propriétés électroniques et magnétiques des bimétalliques CuM (M = Ni et Mn). Dans le premier temps, nous avons étudié théoriquement les propriétés physico-chimiques des clusters bimétalliques de Ni_nCu, à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Dans un second temps, nous sommes intéressés d'étudier les propriétés électroniques et catalytiques des clusters de cuivre dopés par le manganèse. Donc, la présente thèse est organisée en trois chapitres. Le premier chapitre nous présentons en général les différents types des clusters, une attention particulaire pour les clusters métalliques et leurs propriétés physico-chimiques. Nous avons aussi présenté une description pour les méthodes de la chimie quantique et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le deuxième chapitre, nous présentons l'étude théorique de la stabilité, la réactivité et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de Ni_nCu. Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique des propriétés physico-chimiques et réactivité des clusters de Cu_nMn. Enfin, une conclusion générale en rappelant les résultats qui ont été obtenus dans notre étude de recherche sur les propriétés physico-chimiques des clusters bimétalliques.

Références

[1] G. Schmid, Chem. Rev. 92 (1992) 1709-1727.

[2] L. N. Lewis, Chem. Rev. 93 (1993) 2693-2730.

[3] X. S. Xu, S. Y. Yin, R. Moro, W. A. de Heer, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 237209.

[4] E. K. Parks, T. D. Klots, S. J. Riley, J. Chem. Phys. 92 (1990) 3813-3826.

[5] V. Sessi, K. Kuhnke, J. Zhang, J. Honolka, K. Kem, Phys. Rev. B 82 (2010) 184413.

[6] A. Soltani, A. Boudjahem, Comput. Theory. Chem. 1047 (2014) 6-14.

[7] X. J. Huang, Y. K. Choi, Sensor. Actuat. B. Chem. 122 (2007) 659-671.

[8] A. Kolmakov, M. Moskovits, Annu. Rev. Mater. Res. 34 (2004) 151-180.

[9] F. A. Denis, P. Hanarp, D. S. Sutherland, Y. F. Dufrêne, Nano. Letters. 2 (2002) 1419-1425.

[10] M. K. Oberthaler, T. Pfau, J. Phys. Condens. Mat. 15 (2003) 233-255.

[11] C. H. Lee, Y. J. Kim, Y. J. Hong, S. R. Jeon, S. Bae, B. H. Hong, G. C. Yi, Adv. Mater. 23 (2011) 4614-4619.

[12] B. V. Reddy, S. K. Nayak, S. N. Khanna, B. K. Rao, P. Jena, Phys. Rev. B 59 (1999) 5214-5222.

[13] G. Ping, Z. Ji Ming, Z. Pei, Z. Lin-Lin, R. Zhao Yu, Chin. Phys. B 19 (2010) 083601.

[14] X. J. Feng, T. T. Cao, L. X. Zhao, Y. M. Lei, Y. Luo, Eur. Phys. J. D 50 (2008) 285-288.

[15] M. A. Tafoughalt, M. Samah, Phys. B 407 (2012) 2014-2024.

[16] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, Transition. Metal. Chem. 36 (2011) 163-169.

[17] W. Song, W. C. Lu, C. Z. Wang, K. M. Ho, Comput. Theor. Chem. 978 (2011) 41-46.

[18] S. K. Nayak, S. E. Weber, P. Jena, K. Wildberger, R. Zeller, P. H. Dederichs, V. S. Stepanyuk, W. Hergert, Phys. Rev. B 56 (1997) 8849-8854.

[19] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, Mol. Phys. 112 (2014) 1789-1798.

[20] D. J. Harding, P. Gruene, M. Haertelt, G. Meijer, A. Fielicke, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, S. P. Neville, T. R. Walsh, J. Chem. Phys. 133 (2010) 214304.

[21] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, Catal. Lett. 97 (2004) 177-183.

[22] M. R. Beltran, F. B. Zamudio, V. Chauhan, P. Sen, H. Wang, Y. Jae, Ko, K. Bowen, Eur. Phys. J. D 67 (2013) 63-71.

[23] X. Quek, Y. Guan, E. J. Hensen, Catal. Today. 183 (2012) 72-78.

[24] C. Zhao, H. Wang, C. Xiao, X. Mu, P. Dyson, Y. Kou, J. Catal. 250 (2007) 33-40.

[25] J. A. Baeza, L. Calvo, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez, Chem. Eng. J 240 (2014) 271-280.

[26] F. Nador, Y. Moglie, C. Vitale, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, Tetrahedron. 66 (2010) 4318-4325.

[27] C. H. Tu, A. Q. Wang, M. Y. Zheng, X. D. Wang, T. Zhang, Appl. Catal. A 297 (2006) 40-47.

[28] D. Li, Y. Cai, C. Chen, X. Lin, L. Jiang, Fuel. 184 (2016) 382-389.

[29] F. Li, L. Wang, X. Han, P. He, Y. Cao, H. Li, RSC. Adv. 6 (2016) 45894-45906.

[30] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, Transition. Met. Chem. 36 (2011) 163-169.

[31] A. Saadi, R. Merabti, Z. Rassoul, M.M. Bettahar, J. Mol. Catal. 253 (2006) 79-85.

[32] M. M. Selim, I. H. A. Maksoud, Microporous. Mesoporous. Mater. 85 (2005) 273-278.

[33] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, J. Catal. 221 (2004) 325-334.

[34] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, G. Ghanbaja, M.M. Bettahar, Catal. Lett. 84 (2002) 115-122.

[35] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M.M. Bettahar, J. Catal. 250 (2003) 49-64.

[36] G. Poncelet, M.A. Centeno, R. Molina, Appl. Catal. A 288 (2005) 232-242.

[37] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. M. Bettahar, Catal. Lett. 97 (2004) 177-183.

[38] K. V. R. Chary, P. V. R. Rao, V. Vishwanathan, Catal. Commun.7 (2006) 974-978.

[39] R. Wojcieszak, M. Zielinski, S. Monteverdi, M. M. Bettahar, J. Colloid. Interf. Sci. 299 (2006) 238-248.

[40] A. Jasik, R. Wojcieszak, S. Monteverdi, M.Ziolek, M. M. Bettahar, J. Mol. Catal. A 242 (2005) 81-90.

[41] C.H. Tu, A.Q. Wang, M.Y. Zheng, X.D. Wang, T. Zhang, Appl. Catal. A 297 (2006) 40-47.

[42] A. Aguado, L. E. Gonzalez, J. M. Lopez, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 11722-11731.

[43] C. Mottet, G. Rossi, F. Balleto, R. Ferrando, Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 035501.

CHAPITRE I

Propriétés physico-chimiques des clusters et les méthodes de la chimie quantique

Partie 1 : Propriétés physico-chimiques des clusters

1.1. Introduction

Le dictionnaire du patrimoine américain définit un cluster comme « un groupe des éléments identiques ou similaires rassemblés ». Par conséquent, les clusters ont des significations différentes selon les éléments qui les composent. Quelques exemples courants incluent les clusters en : les céréales, les bombes, les céphalées, l'ordinateur, les musicales, les étoiles et les galaxies. Cependant, dans les communautés de la physique et de la chimie, le terme « cluster » est généralement utilisé pour décrire un ensemble d'atomes ou de molécules. Les clusters composés d'un nombre fini d'atomes et de molécules (varie entre 2 à de milliers d'atomes) sont une forme embryonnaire de matière et sont devenues une grande attention de recherche au cours des quatre dernières décennies. Les molécules et les nanoparticules représentent des agrégats d'atomes, tout comme les clusters. Par exemple, les molécules peuvent être composés de deux atomes comme H_2, jusqu'à quelques milliers d'atomes comme les protéines. En revanche, les nanoparticules peuvent être constitués de milliers d'atomes. Au début du développement de ces champs, les nanoparticules étaient en grandes taille, généralement de l'ordre de 10 à 100 nm. Les clusters étaient petits, généralement inférieure à 1 nm. Avec le progrès des techniques de synthèse, ces différences de taille se sont maintenant réduites : les clusters pouvant atteindre quelques milliers d'atomes ou molécules et des nanoparticules aussi petites que 1-2 nm peuvent être maintenant produites.

Pour distinguer la différence entre les clusters et les molécules, nous fournissons les différences dans le tableau 1. Comme indiqué précédemment, les clusters et les molécules sont des agrégats des atomes et peuvent contenir entre deux et quelques milliers des atomes. Pour distinguer entre les clusters et les nanoparticules, nous notons que la taille et la composition des clusters peuvent être contrôlées un atome à la fois. Alors qu'en général le nombre des atomes dans les nanoparticules ne peut être déterminé avec la même précision. Ainsi, les clusters sont les nanoparticules ultimes dont la taille et la composition sont connues avec une précision atomique. Dans les clusters composés de quelques atomes, les propriétés changent de façon non monotone, variant souvent considérablement avec l'addition d'un seul atome. Lorsque la taille du cluster atteint quelques centaines à quelques milliers d'atomes, les variations des propriétés avec la taille deviennent moins drastiques et les propriétés s'approchent progressivement de la valeur des solides massifs.

Tableau 1. Les clusters versus les molécules

Les molécules	**Les clusters**
- disponible en nature.	- synthétisé en laboratoire.
- stable en environnement ambiante.	- ne sont pas stables que dans le vide ou en milieu inerte.
- interaction faiblement les uns avec les autres.	- l'interaction varie de faible à fort.
- la taille et la composition sont fixes.	- la taille et la composition peut être varie.
- Typiquement très peu d'isomères.	- nombreux des isomères.
- liaison principalement covalente ou ionique.	- la liaison peut être de type Vander Waals, métallique, ionique ou covalente.
- stable contre la coalescence.	- métastable et coalescente.

1.2. Définition

En chimie, un cluster est un groupe fini d'atomes liés dont la taille est intermédiaire entre une molécule et des métaux massifs. Le terme « cluster » a été introduit pour la première fois en 1964 par F.A. Cotton [1]. Il s'agit donc d'un groupe fini d'atomes directement liés entre eux par des liaisons. Les clusters peuvent présenter différents types de géométrie en fonction du nombre des atomes métalliques les constituant soit : des géométries linéaires, bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D). Pour désigner des composés contenant des liaisons métal-métal. Par exemple, les atomes de carbone et de bore forment des groupes de fullerène et de borane, respectivement. Les métaux de transition et les éléments du groupe principal forment des groupes particulièrement robustes [2]. Les clusters peuvent également être constituées uniquement d'un certain type de molécules, telles que les clusters d'eau. Dans une autre définition, un cluster contient un groupe de deux à quelques milliers d'atomes de métal dans lesquels une liaison directe et substantielle au métal [3]. Les termes préfixés "nucléaire" et "métallique" sont utilisés et impliquent des significations différentes. Par exemple, polynucléaire fait référence à un cluster avec plus d'un atome de métal, quelles que soient les identités élémentaires. Hétéronucléaire se réfère à un cluster avec au moins deux éléments métalliques différents.

1.3. Types de cluster

Les clusters peuvent être subdivisées en fonction du type d'atomes dont elles sont composées et de la nature de la liaison dans ces clusters. Les clusters de métaux de monnaie (cuivre, argent et or) se retrouvent dans les vitraux et les clusters d'argent sont importantes en photographie. Certaines clusters (telles que les clusters d'eau) se retrouvent même dans l'atmosphère. Les nanoclusters de carbone sont maintenant bien connus, notamment le C_{60} en forme de ballon de football, les

fullerènes associés et les nanotubes en forme d'aiguilles. Quelques exemples de différents types de clusters sont présentés sur la figure 1.

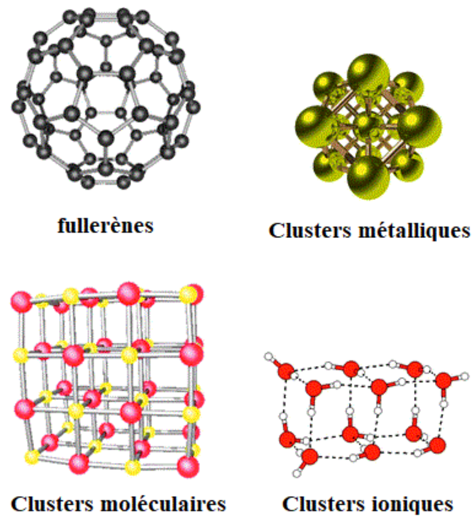


Figure 1. Les différents types de nanoclusters.

1.3.1. Clusters métalliques

Les éléments métalliques de l'ensemble du tableau périodique forment une grande variété de clusters. Ceux-ci incluent : les métaux en bloc s simples (tels que les métaux alcalins et alcalino-terreux), où la liaison est métallique, délocalisée et non directionnelle, impliquant principalement les orbitales de valence (sp-métaux tels que l'aluminium, où la liaison implique à la fois les orbitales s et p et présente un degré de caractère covalent) et les métaux de transition, où le degré de covalence est supérieur et la liaison est plus directionnelle, ce qui implique la valence des orbitales d. Les clusters métalliques peuvent être composées d'un seul élément métallique ou de plus d'un métal, donnant naissance à la sous-classe des clusters intermétalliques ou (nanoalliages). On peut classifier les clusters métalliques à quatre catégories selon leur coche électronique externe :

1.3.1.1. Clusters des métaux alcalins

Un cluster de métal alcalin consiste en l'un des éléments chimiques de la première colonne (1er groupe) du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène. Ce sont le lithium $_{3}Li$, le sodium $_{11}Na$, le potassium $_{19}K$, le rubidium $_{37}Rb$, le césium $_{55}Cs$ et le francium $_{87}Fr$. Il s'agit de métaux du bloc s ayant un électron dans la couche de valence. Ils perdent facilement leur électron de valence pour former un cation de charge électrique +1.

1.3.1.2. Clusters de métaux alcalino-terreux

Les métaux alcalino-terreux sont les six éléments chimiques du deuxième groupe du tableau périodique : béryllium $_{4}$Be, magnésium $_{12}$Mg, calcium $_{20}$Ca, strontium $_{38}$Sr, baryum $_{56}$Ba et radium $_{88}$Ra. Leur configuration électronique contient une sous-couche s saturée avec deux électrons, qu'ils perdent facilement pour former un cation divalent (état d'oxydation +2).

1.3.1.3. Clusters métalliques de monnaie

Les métaux du groupe de monnaie Cu, Ag et Au sont monovalents comme les alcalins métaux et possèdent une structure presque à électrons libres. Bien que la stabilité relative de ces clusters soit identique à celle des métaux alcalins, leurs structures sont différentes. Parmi ceux-ci, les clusters d'Au sont uniques. Alors que l'Au en vrac est chimiquement inerte, le nanoclusters d'Au peut être très réactif [4].

1.3.1.4. Clusters de métal de transition

Les propriétés des métaux de transition dépendent principalement de leurs orbitales d non remplies, qui sont plus localisées que les électrons s et p des métaux simples. Par conséquent, la géométrie, la structure électronique et les propriétés magnétiques des clusters de métaux de transition sont très différentes de celles des métaux simples. La stabilité relative des clusters de métaux de transition ne suit aucune règle particulière et leurs structures évoluent différemment de celles des métaux simples tels que Na et Al.

1.3.2. Clusters semi-conducteurs

Le diamant et le silicium sont des semi-conducteurs où les liaisons type sp^3 donne lieu à une coordination tétraédrique. Cependant, contrairement au Si, le carbone forme à la fois des structures en diamant et des structures graphitiques, ces dernières étant régies par la liaison sp^2. Le graphite est plan et conducteur. Ainsi, les clusters de carbone et de silicium présentent des structures très différentes. Les clusters de carbone présentent les fameuses structures de fullerènes alors que le Si ne le fait pas.

1.3.3. Clusters ioniques

Le terme « Cluster ionique » fait référence à des clusters dérivés du solide ionique. C'est-à-dire, des composés formés entre des éléments qui présentent une grande différence d'électronégativité, de sorte qu'une description de la liaison (par exemple A^+B^-) séparée par une charge devient appropriée. Une telle description est particulièrement valable pour les halogénures de métaux

alcalins chargés séparément, mais peuvent ne pas convenir, comme dans les cas des clusters d'oxydes, où la polarisation anionique et la covalence peuvent jouer un rôle dans la liaison.

1.3.4. Clusters de gaz inertes

Les clusters de gaz inertes ont été les premiers clusters à avoir été étudiées lors d'expériences sur des faisceaux moléculaires en clusters. Elles restent les clusters les plus étudiées en raison de la facilité avec laquelle elles peuvent être générées, de la réactivité. La liaison dans les clusters de gaz inertes est simple : pour une première approximation, les énergies de liaison des clusters sont additives par paires.

1.3.5. Clusters moléculaires

Le terme « Cluster moléculaire » sera utilisé pour représenter un cluster qui est un agrégat d'un nombre entier de molécules. Les molécules peuvent être toutes du même type : clusters homo-moléculaires, telles que les clusters d'eau $(H_2O)_n$ ou de types différents clusters hétéro-moléculaires, telles que $(CH_3OH)_n(H_2O)_m$. Les clusters moléculaires liées par une liaison covalente.

1.4. L'importance de la théorie dans la science des clusters

Historiquement, la théorie a joué (et continue de jouer) un rôle important dans le développement et l'application de la science des clusters. Etant donné que de nombreuses propriétés de cluster (par exemple, les géométries de cluster, les énergies de liaison et les énergies de gap) ne sont pas facilement mesurables directement à partir de l'expérience, les modèles théoriques et les méthodes de calcul ont été très utiles pour interpréter les données spectroscopiques (par exemple UV-Visible et photoélectron) et spectrométriques de masse. Le domaine des clusters sert également de terrain d'essai rigoureux pour les méthodes théoriques, qui permet de tester l'éventail de validité de modèles théoriques dérivés des extrêmes de la physique atomique/moléculaire et de l'état solide. L'un des défis de la théorie consiste à élaborer une théorie de la structure et de la liaison des clusters qui s'applique sur une plage de tailles extrêmement étendue, allant de quelques atomes à des millions d'atomes.

1.5. Propriétés physico-chimiques des clusters

1.5.1. Propriétés électroniques

1.5.1.1. L'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (EA)

En physique des clusters, l'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (EA) sont utilisés comme propriétés importantes reflétant l'évolution de la structure électronique en fonction de la taille. L'énergie d'ionisation du cluster fait référence à l'énergie de liaison d'un cluster neutre perdant un électron et l'affinité électronique reflète l'énergie de liaison d'un cluster neutre obtenant un électron. En général, une valeur plus élevée de EI indique une grande stabilité.

1.5.1.2. L'énergie du gap HOMO-LUMO

L'énergie du gap HOMO-LUMO est un paramètre important qui caractérise l'activité chimique des petits clusters. Cela représente la capacité d'un cluster à participer à des réactions chimiques dans une certaine mesure. Un écart énergétique important entre HOMO et LUMO indique une réactivité chimique plus faible, c'est-à-dire qu'un écart énergétique plus important entre HOMO et LUMO signifie une stabilité élevée.

1.5.1.3. L'énergie de liaison

L'énergie de liaison est l'énergie minimale requise pour désassembler un cluster en plusieurs atomes. Cette énergie est égale au défaut de masse, c'est-à-dire la quantité d'énergie, ou masse, libérée lors de la création d'un cluster lié et qui maintient le cluster ensemble.

Les énergies de liaison par atome (E_b) pour un cluster est calculées à l'aide de l'expression suivante :

- Pour un cluster monométallique:

$$E_b\,(M_n) = [nE(M) - E(M_n)]\,/n \qquad (1.1)$$

- Pour un cluster bimétallique:

$$E_b\,(M_nY) = [nE(M) + E(Y) - E(M_nY)]\,/n{+}1 \qquad (1.2)$$

Où : M et Y représentent les deux différents clusters, n représente le nombre d'atome du cluster.

1.5.1.4. La différence d'énergie de second ordre (Δ^2E)

En physique des clusters, la différence d'énergie de second ordre (Δ^2E) est une quantité sensible qui reflète la stabilité relative des clusters et peut être bien corrélée avec les abondances relatives déterminées dans des expériences de spectroscopie de masse. Les différences d'énergies totales de second ordre (Δ^2E) de différentes tailles de cluster ont été calculées comme suit :

- Pour un cluster monométallique:

$$\Delta E^2(M_n) = E(M_{n+1}) - E(M_{n-1}) + 2\, E(M_n) \quad (1.3)$$

- Pour un cluster bimétallique:

$$\Delta E^2(M_nY) = E(M_{n+1}Y) - E(M_{n-1}Y) + 2\, E(M_nY) \quad (1.4)$$

1.5.1.5. Fonction de localisation électronique (ELF)

Bader a constaté que l'intégration des trous de Fermi dans les régions où la localisation électronique est importante. Cependant, le trou de Fermi est une fonction à six dimensions et est donc difficile à étudier visuellement. Becke et Edgecombe [5] proposent la fonction de localisation électronique (ELF) basée sur la probabilité conditionnelle de trouver un électron de spin σ en r_2 sachant qu'un électron de référence de même spin se trouve en r_1, et qui avait une corrélation directe avec le trou de Fermi. ELF est dans l'intervalle de [0,1]. Une valeur ELF élevée (répulsion de Pauli minimale associée à une énergie cinétique faible) signifie que les électrons sont fortement localisés, ce qui indique qu'il existe une liaison covalente, des paires ou des cœurs atomiques. Et une faible valeur indique plutôt les régions situées entre les paires. ELF a été largement utilisé pour une grande variété de systèmes, tels que les petites molécules organiques et inorganiques, les cristaux atomiques, les composés de coordination, les clusters, et pour différents problèmes, tels que la classification des liaisons chimiques, la vérification de la charge.

1.5.2. Réactivité chimique des clusters

La densité électronique est paramètre important pour déterminer les propriétés d'un cluster. La densité électronique est toujours positive et sa valeur constitue un descripteur fondamental. Cependant, la réactivité chimique d'un cluster ne peut être décrite par sa seule densité électronique, car le déroulement d'une réaction est plutôt déterminé par sa réponse à différentes perturbations provoquées par un réactif qui approche. Les sensibilités d'une densité électronique aux modifications structurelles et ses réponses aux modifications du potentiel et des conditions externes sont en réalité plus importantes pour refléter la réactivité du système correspondant que ses valeurs absolues. Plusieurs indices de réactivité globaux et locaux ont ainsi été dérivés dans le cadre de la DFT, qui sont essentiellement les mesures des réponses du cluster. Ces indices de réactivité globale et locale, tels que le potentiel chimique (μ), la dureté (η) et la fonction de Fukui, sont définis comme la première ou la deuxième dérivée de l'énergie électronique et la densité électronique. Nous

mentionnons brièvement quelques-uns des paramètres de réactivité globaux, ainsi que pour assurer une continuité dans le sujet traité.

1.5.2.1. Paramètres globaux

Le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), la dureté (η) et la mollesse (S) sont définis comme suit [6] :

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} = -\chi \tag{1.5}$$

$$\eta = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{v(r)} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \tag{1.6}$$

$$S = \frac{1}{2\eta} \tag{1.7}$$

Où : E est l'énergie, N le nombre d'électrons et v(r) le potentiel externe.

L'évaluation de μ et η faire face à une difficulté pratique due à la discontinuité de l'énergie E par rapport à la variation de N [7,8]. L'implication de cette discontinuité dans la DFT conceptuelle a également été soulignée récemment [9]. On fait généralement une approximation par différence finie pour calculer ces quantités ont été rapportés dans la figure 2.

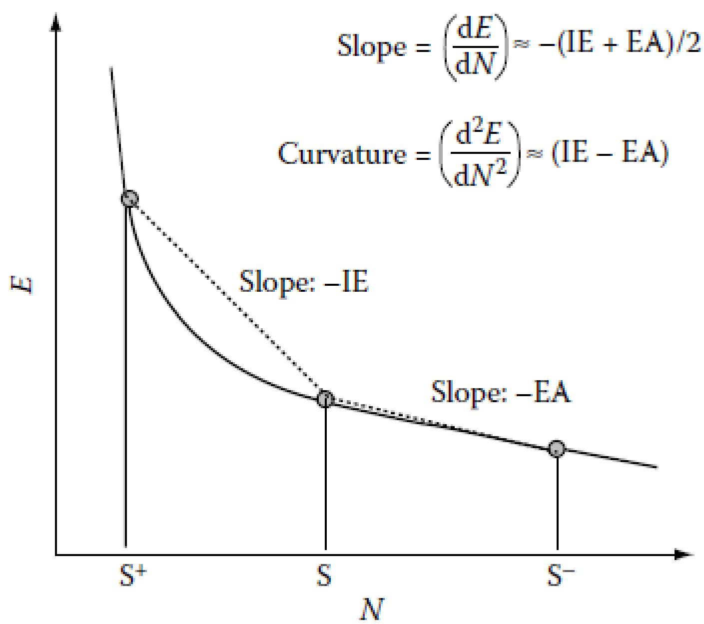


Figure 2. Moyen pratique pour l'évaluation de μ et η

En conséquence, pour un cluster M, les énergies de M, M^+ et $M^−$ sont déterminées, le tout à la structure optimisée de M pour maintenir le potentiel externe constant, et la première énergie d'ionisation verticale (EIV) et l'affinité électronique verticale (AEV) peuvent être évalué à partir des différences d'énergie respectives. Une fois que les énergies des clusters neutres (M), cationiques (M^+) et anioniques ($M^−$) sont connues, le potentiel chimique et les valeurs de dureté (ou de mollesse) peuvent facilement être estimés à l'aide des formules suivantes :

$$\mu = -(EIV + AEV)/2 \tag{1.8}$$

$$\eta = (EIV - AEV)/2 \tag{1.9}$$

Dans l'approche d'orbitale la plus simple, les valeurs de EIV et AEV peuvent être approximées comme étant les négatives des énergies orbitales moléculaire occupée la plus élevée (HOMO) et orbitales moléculaires inoccupées (LUMO), conformément au théorème de Koopmans [10].

1.5.2.2. Descripteurs de réactivité locale

Afin de comprendre le mécanisme réactionnel détaillé tel que la régiosélectivité, outre les propriétés globales, des paramètres de réactivité locaux sont nécessaires pour différencier le comportement réactif des atomes formant une molécule. La fonction de Fukui (*f*) [11] et la mollesse locale (S) [12] sont deux des paramètres de réactivité locaux les plus couramment utilisés. La fonction de Fukui est principalement associée à la réponse de la fonction de la densité d'un système à une variation du nombre des électrons (N) sous la contrainte d'un potentiel externe constant [v(r)]. Du fait de la discontinuité de la densité électronique par rapport à N, l'approximation en différences finies conduit à trois types de fonction de Fukui pour un système [13], à savoir :

(1) $f^+(r)$ pour l'attaque nucléophile mesurée par le changement de densité électronique suite à l'addition d'un électron ; (2) $f^-(r)$ pour l'attaque électrophile mesurée par le changement de densité d'électrons lors de l'élimination d'un électron ; et (3) $f^0(r)$ pour l'attaque radicale. Ils sont définis comme suit :

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \tag{1.10}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \tag{1.11}$$

$$f_k^0 = \frac{1}{2}[q_k(N+1) - q_k(N-1)] \tag{1.12}$$

Où q_k (N), q_k (N + 1) et q_k (N − 1) présentent la charge de k atome dans un cluster avec N, N + 1 et N − 1 électrons, respectivement.

1.5.3. Propriétés magnétiques

La plupart des atomes dans un nanocluster sont des atomes de surface. Ainsi, on s'attend à ce que le moment magnétique d'un atome dans une cluster soit plus grand que celui d'un atome dans un matériau massif. Une coordination moindre, une dimensionnalité moindre et une distance interatomique croissante dans les clusters métalliques contribuent à l'amélioration du moment magnétique dans les nanoclusters. Les nanoclusters métalliques présentent également des modifications des propriétés magnétiques. Par exemple, le vanadium et le rhodium sont paramagnétiques en masse mais deviennent ferromagnétiques dans les nanoclusters. En outre, le manganèse est antiferromagnétique en masse mais ferromagnétique en nanoclusters. Un petit nanocluster est un nanomagnétique, qui peut être rendu non magnétique simplement en changeant sa structure. Ils peuvent donc constituer la base d'un commutateur nanomagnétique [14,15].

Partie 2 : Les méthodes de la chimie quantique

2.1. Introduction

La chimie quantique est l'un des développements scientifiques les plus profonds du 20ème siècle. En raison de sa qualité profondément radicale, la chimie quantique a obligé les physiciens et les chimistes à remodeler leurs idées de réalité, à réviser leurs concepts de position et de vitesse, ainsi que leurs notions de cause et d'effet. La chimie quantique a maintenant plus de 100 ans et elle est l'une des théories scientifiques les plus réussies. Au cours des années 1890, les physiciens découvrent que les lois de la mécanique classique ne permettent pas de décrire le comportement de petites particules telles que les électrons [16], les noyaux ou les molécules. Ceux-ci sont en effet régis par les lois de la chimie quantique qui va permettre de calculer et de prédire les propriétés physiques et chimiques de systèmes atomiques et moléculaires. Pour résoudre les problèmes chimiques, il existe deux méthodes principales. Les méthodes classiques et les méthodes de la chimie quantique computationnelle. La dernière est principalement concernée par le calcul numérique des structures électroniques moléculaires par des techniques ab initio et semi-empiriques (voir figure 3).

Les méthodes classiques basés sur champ de force et mécanique moléculaire, utilisent la physique classique pour expliquer et interpréter le comportement des atomes et des molécules. Les inconvénients de ces méthodes qui ne calculent pas les propriétés électroniques et ne s'appliquent que pour une classe limitée de molécules. Pour les méthodes de chimie quantique, il existe deux

principaux types de méthodes chimie quantiques, les méthodes semi-empiriques et les méthodes ab-initio, qui sont soit basées sur la méthode de la fonction d'onde, comme les méthodes Hartree-Fock et Post-Hartree-Fock, ou basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT).

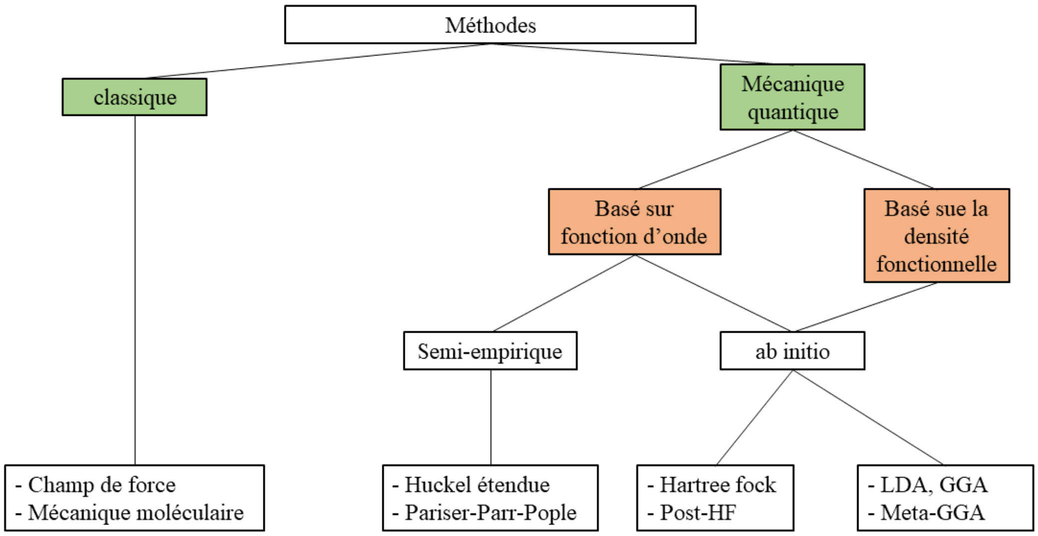


Figure 3. Les méthodes pour résoudre les problèmes physiques et chimiques

Dans ce chapitre, nous allons présenter les fondements théoriques, les principes fondamentaux, les approximations et les outils nécessaires à la résolution du problème électronique que nous avons utilisé dans notre étude. Après avoir introduire l'approximation de Born-Oppenheimer, une première partie sera consacrée à la méthode Hartree-Fock suivi d'une description de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Finalement, nous présenterons également les orbitales naturelles (NAO et NBO) et l'analyse de population naturelle (NPA).

2.2. Les méthodes ab initio

2.2.1. L'équation de Schrödinger

La chimie quantique explique comment des entités comme les électrons ont des caractéristiques semblables à celles de la bande et des ondes. L'équation de Schrödinger décrit la fonction d'onde d'une particule :

$$H\Psi = \mathrm{E}\Psi$$

$$\left\{\frac{-h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right\}\Psi(\vec{r},t) = \frac{ih}{2\pi}\frac{\partial\Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

Dans cette équation, Ψ est la fonction d'onde, m est la masse de la particule, h est constante de Planck, et V est le champ potentiel dans lequel la particule se déplace. Le produit de Ψ avec son

conjugué ($\Psi^* \Psi$, souvent écrit en $|\Psi|^2$) est interprété comme la distribution de probabilité de la particule. Si V n'est pas fonction du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en utilisant la technique mathématique appelée séparation des variables. Si nous écrivons la fonction d'onde comme produit d'une fonction spatiale et d'une fonction temporelle :

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Psi(\vec{r}).\tau(t) \qquad (2.2)$$

Et ensuite la substitution du ces nouvelles fonctions à l'équation (2.2), nous obtiendrons deux équations, dont l'une dépend de la position de la particule indépendante du temps et dont l'autre est fonction du temps seul. Pour les problèmes qui nous intéressent dans notre étude, cette séparation est valide et nous nous concentrons entièrement sur l'équation Schrödinger indépendante du temps [17] :

$$H\Psi(\vec{r}) = \mathrm{E}\Psi(\vec{r}) \qquad (2.3)$$

Où E est l'énergie de l'état stationnaire et H est l'opérateur hamiltonien associé à un système à plusieurs particules en interaction (N noyaux et n électrons) est défini par la somme de cinq termes (terme relatif à l'énergie cinétique des noyaux, terme relatif à celle des électrons, terme d'attractions électrons-noyaux, terme de répulsions électron-électron et terme de répulsions noyaux-noyaux). Soit :

$$H(\vec{r}, \vec{R}) = T_N(\vec{R}) + T_e(\vec{r}) + V_{NN}(\vec{R}) + V_{eN}(\vec{r}, \vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \qquad (2.4)$$

Où $\vec{r}$ le vecteur position pour les électrons et $\vec{R}$ le vecteur position pour les noyaux. Les termes de l'hamiltonien sont, en unités atomiques ($m_e = 1$, $\hbar = 1$, e = 1, $4\pi\varepsilon_0 = 1$).

Pour la plupart des systèmes moléculaires, la résolution analytique exact l'équation (2.4) est impossible. Il faut donc recourir à des approximations pour pouvoir résoudre numériquement cette équation. Ceci est décrit en partie dans la suite. Toute la qualité d'un raisonnement en chimie théorique repose sur le niveau de raffinement de ces approximations.

2.2.2. Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [18] est utilisée pour simplifier le problème moléculaire en séparant les mouvements électroniques et nucléaires. Cette approximation est basée sur le fait que les électrons, beaucoup moins lourds que les noyaux, peuvent s'adapter quasi instantanément aux déplacements nucléaires. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de résoudre les problèmes nucléaires et électroniques de façon indépendante. On écrit la fonction d'onde totale sous la forme du produit d'une fonction d'onde électronique avec une fonction d'onde nucléaire :

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \Psi_e(\vec{r},\vec{R}) \times \Psi_N(\vec{R}) \tag{2.5}$$

On décompose alors l'hamiltonien H_e en deux termes : un Hamiltonien électronique et un terme nucléaire.

$$\mathrm{H} = H_e(\vec{r},\vec{R}) + T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) \tag{2.6}$$

Où l'hamiltonien électronique :

$$H_e(\vec{r},\vec{R}) = T_e(\vec{r}) + V_{eN}(\vec{r},\vec{R}) + V_{ee}(\vec{r}) \tag{2.7}$$

Notons que H_e dépend des coordonnées nucléaires $\vec{R}$ dans les termes V_{eN} .

En l'absence d'approximation, les mouvements des noyaux et des électrons ne sont pas séparables, l'interaction coulombienne entre noyaux et électrons entraînant des couplages entre mouvements électroniques et nucléaires. L'équation (2.4) peut s'écrire :

$$\left[T_N(\vec{R}) + V_{NN}(\vec{R}) + H_e(\vec{r},\vec{R})\right]\Psi(\vec{r},\vec{R}) = E_T(\vec{r},\vec{R}) \tag{2.8}$$

En revanche, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, la fonction d'onde s'écrit comme le produit d'une fonction d'onde électronique $\Psi_{ei}(\vec{r},\vec{R})$, où les coordonnées nucléaires $\vec{R}$ agissent comme des paramètres pour la fonction d'onde électronique, et d'une fonction d'onde nucléaire $\Psi_{Ni}(\vec{R})$ ne dépendant pas des coordonnées électroniques $\vec{r}$.

$$\Psi(\vec{r},\vec{R}) = \sum_{i=1}^{\infty} \Psi_{ej}\,(\vec{r},\vec{R})\Psi_{Ni}(\vec{R}) \tag{2.9}$$

Où i étant l'indice de l'électron considéré.

2.2.3. Le principe variationnel

Pour les systèmes poly-électroniques, on obtient des hamiltoniens renfermant des termes d'interaction électrostatique électron-électron qui rendent impossible la résolution analytique de l'équation de Schrödinger. Il faut donc renoncer à utiliser l'arsenal mathématique usuel de la recherche des fonctions propres et valeurs propres de l'hamiltonien pour le remplacer par des techniques équivalentes dites variationnels où cherchant l'extremum du système physique considéré. Ce principe a été appliqué dans la mécanique quantique initialement par Feynman et Hibbs [19] qui ont montré que pour des états stationnaires :

$$\delta\,\frac{\psi^* H \psi}{\psi^* \psi} = 0 \tag{2.10}$$

C'est-à-dire que la valeur moyenne de l'énergie est un extremum pour le système physique réel.

2.2.4. L'approximation de Hartree

Une des premières tentatives fut celle de Hartree qui exprima la fonction d'onde globale comme un produit de fonctions mono-électroniques [20]. Dans l'approximation de Born Oppenheimer découplant le mouvement des électrons de celui des noyaux, la fonction d'onde électronique s'écrit:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_3) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_n(r_n) \tag{2.11}$$

Alors les équations de Schrödinger mono-électroniques dans l'approche de Hartree s'écrivent :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{ri}^2 + V_{eff}(r_i)\right]\varphi_i(r_i) = \epsilon_i\varphi_i(r_i) \tag{2.12}$$

Dans l'équation (2.12) le premier terme correspond à l'énergie cinétique et V_{eff} (r) est le potentiel effectif qui subit l'électron. Le choix de ce potentiel est tel que l'équation (2.12) a une solution.

En outre, ce potentiel doit tenir compte de l'interaction électron-noyau et de l'action des autres électrons :

$$V_{eN}(r_i) = -\sum_l \frac{Z_l}{|R_l - r_i|} \tag{2.13}$$

Ce dernier effet est plus délicat à prendre en compte et dans l'approximation de Hartree on considère que les autres électrons forment une distribution de charge $\rho(r_j)$. De plus, l'électron se déplace dans un potentiel électrostatique moyen $V_H(r_j)$ provenant de l'ensemble des électrons voisins exprimé par :

$$V_H(r) = \sum_{j \neq i} \int \left|\varphi_j(r_j)\right|^2 \frac{1}{\left|r_j - r_i\right|} d^3 r_j \tag{2.14}$$

Enfin on exprime le potentiel effectif comme la somme de ces deux contributions :

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{eN}(r) \tag{2.15}$$

Où $V_H(r_i)$ est le potentiel de Hartree en r_i

L'équation (2.12) peut alors s'écrire :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + \sum_{j \neq i} \int \left|\varphi_j(r_j)\right|^2 \frac{1}{\left|r_j - r_i\right|} d^3 r_j - \sum_l \frac{Z_l}{|R_l - r_i|}\right]\varphi_i(r_i) = \epsilon_i\varphi_i(r_i) \tag{2.16}$$

Les fonctions propres résultante de la solution de cette équation permettent de calculer une nouvelle densité électronique :

$$\rho(r) = \sum_j \varphi_j(r_j)^* \varphi_j(r_j) = \sum_j |\varphi_j(r_j)|^2 \quad (2.17)$$

La relation "densité-potentiel" est obtenue par l'équation de Poisson :

$$\Delta V_H(r) = -\frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (2.18)$$

ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

2.2.5. L'approximation de Hartree-Fock et le déterminant de Slater

La fonction d'onde électronique Ψ_e de Hartree n'est pas antisymétrique vis-à-vis d'une permutation des coordonnées spatiales et de spin des électrons et ne satisfait pas le principe de Pauli [21]. Pour résoudre ce problème Fock [22] a proposé d'écrire la fonction d'onde électronique d'ordre zéro comme un déterminant de Slater. Pour un système à n électrons, ce déterminant est donné par :

$$\Psi_e = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(1) & \dots & \Phi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Phi_1(n) & \dots & \Phi_n(n) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

Avec : $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$

C'est l'approximation Hartree-Fock. Le déterminant de Slater s'annule si 2 électrons ont les mêmes nombres quantiques (n, l, m_l et m_s). Ce déterminant ne décrit que le cas où seules les n spin-orbitales $\varphi_1, \varphi_2 \dots \varphi_n$ sont occupées. Dans le cadre d'un calcul HF, la fonction Ψ_e qui est un déterminant de Slater, représente une configuration électronique donnée. Ce calcul se limite à celui de l'énergie électronique E_0 du niveau le plus bas pour la configuration électronique représentée par Ψ_0 pour une symétrie donnée. Pour effectuer le calcul au-delà du niveau fondamental plusieurs méthodes sont possibles.

2.2.6. L'approximation post Hartree-Fock

L'approximation Hartree-Fock est insuffisante pour permettre un calcul précis des propriétés chimiques. La création de liaisons entre atomes afin de former des molécules est due à la mise en commun des électrons de valence. La description des liaisons interatomiques ne peut se faire correctement qu'en prenant en compte l'interaction simultanée entre ces électrons. Ce phénomène est appelé corrélation électronique [23]. Il a donc fallu aller au-delà de l'approximation Hartree-Fock. Les méthodes post-Hartree-Fock se partagent en deux catégories : les méthodes de la perturbation et les méthodes multi-configurationnelles. La méthode post-HF la plus économique

est la théorie de la perturbation de Møller-Plesset [24] au second ordre (MP2). Cette méthode peut-être également utilisée à des ordres supérieurs (MP3, MP4, etc.) qui requièrent davantage de ressources informatiques. Il n'est, par ailleurs, pas possible d'affirmer que les résultats soient améliorés avec l'augmentation de l'ordre de la perturbation. Parmi les méthodes multi-configurationnelles, nous pouvons citer la méthode d'Interaction de Configurations ou CI de l'anglais Configuration Interaction [25,26] et MCSCF de l'anglais Multi-Configuration Self-Consistent Field.

2.2.7. Fonctions de base

Les orbitales moléculaires Hartree-Fock sont définies comme des combinaisons linéaires de fonctions monoélectroniques prédéfinies. Le choix de ces fonctions est issu d'un compromis entre la qualité des résultats et la rapidité des calculs. Il y a deux types de fonctions de base (également nommées orbitales atomiques) les plus communément utilisées pour le calcul de structure électronique :

2.2.7.1. Orbitales de type Slater (STO)

Au tout début de la chimie quantique, Slater a proposé l'utilisation de fonctions de la forme :

$$\chi_{\zeta,n,l,m}(r,\theta,\varphi) = NY_{l,m}(\theta,\varphi)r^{n-1}e^{-\zeta r} \tag{2.20}$$

Où N est une constante de normalisation, et les fonctions $Y_{l,m}$ sont de type harmonique sphérique. La dépendance exponentielle de la distance entre le noyau et les électrons est celle des orbitales de l'atome d'hydrogène. Ainsi, une combinaison linéaire de plusieurs STO permet de reproduire correctement les vraies orbitales [27]. Même si la dépendance en r permet de d'écrire correctement le comportement des orbitales lorsque r ⟶ 0, le calcul des intégrales à trois ou quatre centres (comme les intégrales bi-électroniques) n'est pas possible analytiquement. Ainsi, ces orbitales ne sont généralement utilisées que pour les systèmes atomiques et diatomiques où une grande précision de calcul est exigée.

2.2.7.2. Orbitales de type Gaussiennes (GTO)

Une alternative aux orbitales de Slater est l'utilisation de Gaussiennes [28], qui s'écrivent dans le système de coordonnées cartésiennes sous la forme :

$$\chi_{\zeta,l_x,l_y,l_z}(x,y,z) = Nx^{l_x}y^{l_y}z^{l_z}e^{-\alpha r^2} \tag{2.21}$$

Avec $l_x + l_y + l_z$ déterminant le type d'orbitales (par exemple, $l_x + l_y + l_z = 0$ représente une orbitale de type s, $l_x + l_y + l_z = 1$ les orbitales de type p et $l_x + l_y + l_z = 2$ permet d'obtenir des

orbitales de type d et s). L'indice α est appelé exposant. Le centre de la fonction coïncide généralement avec le centre du noyau.

2.2.7.3. Base double, triple, quadruple zeta

La multiplication de deux Gaussiennes résulte en une Gaussienne. Ainsi, les intégrales bi-électroniques sont beaucoup plus simples à évaluer avec des Gaussiennes qu'avec des fonctions de Slater. Par contre, elles présentent l'inconvénient de ne pas décrire correctement l'orbitale exacte au voisinage du noyau (r ⟶ 0), mais aussi de décroître trop rapidement en fonction de r. Ainsi, la représentation des orbitales moléculaires nécessite beaucoup plus de Gaussiennes que de fonctions de Slater (on considère de manière grossière que trois GTO permettent de modéliser un STO). Malgré cet inconvénient, la facilité de calcul des intégrales bi-électroniques fait des fonctions Gaussiennes les orbitales les plus utilisées en chimie quantique. Une base minimale comprend le plus petit nombre de fonctions possibles permettant la description de tous les électrons des atomes neutres. Les bases minimales les plus utilisées sont celles développées par le groupe de John Pople [29]. Elles sont nommées STO-nG, ou n représente le nombre de Gaussiennes primitives ajustées à une orbitale de type Slater (STO) :

$$\varphi_{STO-nG} = \sum_{i}^{n} a_i \chi_i \tag{2.22}$$

Une manière d'augmenter la flexibilité de la base est de doubler le nombre d'orbitales, et ainsi obtenir une base Double Zeta (DZ). Ainsi, cet ensemble d'orbitales permettra au nuage électronique des atomes de se contracter/décontracter par rapport à une base minimale. De la même manière que DZ, il existe des bases Triple Zeta (TZ), Quadruple Zeta (QZ) et Quintuple Zeta (5Z). Ces bases ont été par la suite améliorée par Dunning et al. [30], qui ont créé les bases dites corrélation consistent, qui sont obtenues en ajoutant des couches de fonctions à un ensemble de fonctions Hartree-Fock.

2.2.7.4. Fonctions de polarisation

Les fonctions de polarisation sont des orbitales p pour l'atome d'hydrogène, des orbitales d pour les atomes du lithium au néon, et des orbitales f pour les métaux de transition. Les fonctions de polarisation sont libellées par le symbole étoile (*). Par exemple, la base 6-31G* (ou 6-31G(d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation 6-31G** (ou 6-31G(d,p)) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, hydrogène compris.

2.2.7.5. Fonctions diffuses

Pour les systèmes à liaisons hydrogènes (cas où le proton donneur et le proton accepteur sont à grande distance l'un de l'autre) et pour les anions (un électron est très faiblement lié au noyau par la force de Coulomb), il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, c'est-à-dire des orbitales très diffuses. En général, les fonctions diffuses sont incluses par une fonction s et un jeu de fonctions p sur tous les atomes. Pour les bases de Pople, l'ajout de fonctions diffuses est représenté par le symbole +. Par exemple, la base 6-31+G est une base à laquelle ont été ajoutées des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G signifie que des diffuses sont comprises pour tous les atomes.

2.3. La théorie de la fonctionnelle de la densité

L'étude détaillée des propriétés électroniques d'un système moléculaire nécessite la prise en compte des effets de corrélation électronique et tout particulièrement, si celui-ci contient des métaux. Nous avons vu que les méthodes Post Hartree-Fock permettent d'intégrer ces effets mais sont souvent lourdes et limitantes quant à la taille des systèmes étudiés. C'est pourquoi, au cours de ces trente dernières années, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été considérablement développée pour l'étude des systèmes chimiques et s'est imposée comme une alternative performante aux méthodes Post HF. Initialement conçue et appliquée aux problèmes de l'état solide, plusieurs raisons ont contribué à sa popularité quant aux applications chimiques :

- Cette théorie inclut dans son formalisme une grande part de corrélation électronique.
- La méthode peut être appliquée à tout type de système : covalent, ionique ou métallique.
- Les ressources informatiques requises sont moins importantes que pour les calculs de type post-HF, rendant ainsi accessibles les études des systèmes moléculaires de plus grandes tailles.
- L'aspect monodéteminantal permet une interprétation « chimique » de la fonction d'onde issue de ce type de formalisme.

2.3.1. Cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Toutes les méthodes précédemment citées (HF et post-HF) sont fondées sur la fonction d'onde qui dépend de 4N coordonnées (3N coordonnées d'espace et N Coordonnés de spin) pour une molécule à N électrons. Une autre idée qui a été suggérée par Thomas et Fermi en 1927 [31], propose d'utiliser la densité comme variable en lieu et place de la fonction d'onde. Cette densité pour N électrons ne dépend-elle pas que des 3 coordonnées de l'espace. Alors, la théorie de la fonctionnelle de la densité est basée sur le postulat de Thomas et Fermi [32-34], stipulant que les propriétés

électroniques peuvent être décrites sous la forme de fonctionnelle de la densité électronique. Les premières bases de la DFT ont été données en 1964 par Hohenberg et Kohn [35], qui ont démontré la possibilité de calculer les propriétés d'un système à l'aide de la densité électronique. Ensuite, Kohn et Sham [36] ont rendu possible les applications de la DFT en chimie quantique. Dans leur formalisme, ils font intervenir une fonctionnelle dite d'échange-corrélation qui modélise le trou d'échange-corrélation, partie critique des calculs de chimie quantique. Dans ce chapitre, nous rappellerons les théorèmes de Hohenberg et Kohn, le principe de la méthode de Kohn et Sham, et nous parlerons des différentes méthodes d'approximation de la fonctionnelle d'échange-corrélation.

2.3.2. La densité électronique

La densité électronique ρ(r) est la probabilité de trouver n'importe quel électron dans un certain élément de volume dr. Il est défini par l'intégration carrée de la fonction d'onde sur toutes les coordonnées de spin et toutes les coordonnées de l'espace sauf la première :

$$\rho(r) = N \sum_{s_1} \dots \sum_{s_N} \int \dots \int |\Psi(r, s_1, r_2, s_2, \dots, r_N, s_N)|^2 dr_2 \dots dr_N. \tag{2.23}$$

Comme les électrons sont indiscernables, la probabilité de trouver un électron dans dr est juste N fois la probabilité de trouver 1 électron là. Théoriquement, il s'agit d'une densité de probabilité, plus communément appelée densité électronique. Les conditions aux limites pour ρ(r) doivent donc être qu'il est positif pour tout r, disparaît à l'infini et intègre au nombre total d'électrons N :

$$\begin{cases} \rho(\vec{r} \to \infty) = 0 \\ \quad a \\ \rho(\vec{r}) d\overrightarrow{r_1} = N \end{cases}$$

L'utilisation de la densité d'électrons comme variable de base présente plusieurs avantages par rapport à l'utilisation de la fonction d'onde. Avant tout, il s'agit d'une fonction composée uniquement des 3 variables spatiales au lieu des 3N variables de la fonction d'onde, ce qui présente un énorme avantage de calcul. En outre, il est observable, donc contrairement à la fonction d'onde, il peut être mesuré expérimentalement, par exemple par diffraction des rayons X.

2.3.3. Le modèle de Thomas Fermi (TF)

Le modèle de Thomas-Fermi (TF) suppose que les électrons sont distribués uniformément dans l'espace des phases, avec deux électrons dans chaque h^3 de volume. Maintenant, pour chaque élément de volume d'espace de position d^3r, nous remplissons une sphère d'espace d'impulsion de Fermi p_f :

$$\frac{4}{3}\pi p_f^3(r) \tag{2.24}$$

Comme le nombre d'électrons doit être le même à la fois dans l'espace de position et dans l'espace d'impulsion, on trouve pour la densité électronique ρ(r):

$$\rho(\mathrm{r}) = \frac{8\pi}{3h^3} p_f^3(r) \tag{2.25}$$

Résoudre pour p_f et l'utiliser pour calculer l'énergie cinétique classique, nous obtenons maintenant une relation de l'énergie cinétique en tant que fonction de la densité électronique :

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int n^{5/3}(r) d^3r \tag{2.26}$$

Où, maintenant en unités atomiques,

$$C_F = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \tag{2.27}$$

En négligeant les termes d'échange et de corrélation, on peut exprimer l'énergie totale d'un atome en fonction de la densité électronique :

$$E_{TF}[\rho] = C_F \int n^{5/3}(r) d^3r - Z \int \frac{\rho(r)}{r} d^3r + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \tag{2.28}$$

La théorie du TF était donc la première théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Il présentait toutefois des inconvénients majeurs, car l'énergie d'échange et la corrélation électronique étaient totalement négligées, ce qui entraînait une erreur importante dans le terme d'énergie cinétique. Il a également été prouvé que la théorie de la TF ne pouvait pas décrire la liaison moléculaire.

2.3.4. Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Une fois les différentes quantités définies, il est maintenant nécessaire de poser les fondements de la DFT. Ils ont été exprimés pour la première fois en 1964 par Hohenberg et Kohn [35] et se déclinent en deux théorèmes.

2.3.4.1. Premier théorème

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn énonce que toute observable d'une état fondamental stationnaire non-dégénéré peut être calculée, exactement en théorie, par le biais de la densité électronique de cet état fondamental. En effet, le Hamiltonien d'un système ne dépend que du nombre d'électrons considéré et du potentiel extérieur V_{ext}, qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux. Il est possible de démontrer qu'à une densité ρ(r) donnée correspond un unique potentiel extérieur (à une constante près). La connaissance de la densité entraîne ainsi celle du potentiel, qui entraîne celle du Hamiltonien, et donc des valeurs moyennes associées. Ce

théorème est valide pour les cas où la densité est N-représentable (c'est-à-dire quand l'intégration de la densité sur la coordonnée spatiale restante permet de retrouver le nombre d'électrons N et quand la densité est non-négative), et V-représentable (il existe un potentiel extérieur à partir duquel la densité peut être dérivée).

Dans les conditions de validité de ce théorème, la fonctionnelle énergie s'exprime :

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ext}[\rho] \tag{2.29}$$

Avec T [ρ] la fonctionnelle d'énergie cinétique, V_{ee} [ρ] le potentiel d'interaction et V_{ext} [ρ] le potentiel externe.

Les deux premières quantités sont rassemblées en une fonctionnelle universelle F_{HK}, indépendante du potentiel extérieur :

$$E[\rho] = \int \rho(r_1)v_{ext}(r_1)\,dr_1 + F_{HK}[\rho] \tag{2.30}$$

2.3.4.2. Deuxième théorème

Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn énonce que l'énergie d'un état fondamental non dégénéré peut être déterminée, exactement en théorie, par la densité minimisant l'énergie de l'état fondamental. C'est-à-dire que pour la densité ρ, N-représentable et V-représentable, on a :

$$E_0 \leq E[\rho]$$

Ainsi, pour obtenir l'énergie de l'état fondamental, on va chercher à minimiser la fonctionnelle énergie :

$$\left[\frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho}\right] = 0$$

La minimisation de l'énergie passe par l'intermédiaire de l'utilisation du formalisme de Lagrange on obtient :

$$\mu = \frac{\delta E[\rho]}{\delta\rho(r)} = v_{ext}(r) + \frac{\delta F_{HK}[\rho]}{\delta\rho(r)} \tag{2.31}$$

2.3.5. Les équations de Kohn-Sham

Le théorème de Hohenberg-Kohn utilisant la densité d'électrons comme quantité fondamentale, nous savons maintenant que l'énergie de l'état fondamental d'un système atomique ou moléculaire peut être écrite comme suit :

$$E_0 = \min_{n\to N}\left(F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}dr\right) \tag{2.32}$$

Où la fonctionnelle universelle F [ρ] contient les contributions individuelles de l'énergie cinétique, T[ρ(r)], l'interaction classique de Coulomb, J [ρ(r)] et la partie non classique qui convient à la correction de l'auto-interaction, à l'échange (i.e., à l'antisymétrie) et aux effets de corrélation électronique :

$$E[\rho(r)] = F_{HK}[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}dr$$
$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + \int \rho(r)V_{ext}dr + J[\rho(r)] + E_{ncl}[\rho(r)] \quad (2.33)$$

La seule partie connue de cette équation est J [ρ (r)], l'interaction classique de Coulomb, également appelée énergie Hartree :

$$J(\rho) = \frac{1}{2}\int\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \quad (2.34)$$

Tandis que la forme explicite des deux autres contributions reste un mystère. De bonnes approximations de ces fonctions pourraient être trouvées, une minimisation directe de l'énergie serait possible. Kohn et Sham ont proposé l'approche suivante pour approcher les fonctionnelles cinétiques et électron-électron [36]. Ils ont postulé un ensemble auxiliaire d'orbitales à un électron, les orbitales de Kohn-Sham φ_i d'un système (fictif) de N électrons sans interaction (c'est-à-dire des "électrons" qui se comportent comme des fermions non chargés et qui, par conséquent, n'interagissent pas via l'interaction coulombienne), se déplaçant dans un potentiel efficace V_{eff}. Dans un tel système, l'énergie cinétique exacte des fermions non en interaction est connue d'après la théorie de Hartree-Fock :

$$T_{KS}[\rho] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\langle\varphi_i|\nabla^2|\varphi_i\rangle \quad (2.35)$$

Où l'indice "KS" souligne que ce n'est pas le vrai, mais l'énergie cinétique "Kohn-Sham".

Cependant, T_{KS} décrit la partie principale de la véritable énergie cinétique ($T_{KS} < T[\rho]$). Les orbitales φ_i de l'équation (2.35) sont choisies de telle sorte que la valeur attendue atteigne son minimum. La connexion de ce système artificiel à celui qui nous intéresse vraiment est maintenant établie en choisissant le potentiel efficace V_{eff} de telle sorte que la densité résultant de la somme des modules des orbitales au carré φ_i soit exactement égale à la densité de l'état fondamental de notre système cible réel des électrons en interaction :

$$\rho_S = \sum_{i=1}^{N} |\varphi_i|^2 = \rho_0(r) \tag{2.36}$$

L'énergie fonctionnelle de l'équation (2.36) dans l'approche Kohn-Sham peut être réécrite comme suit :

$$E[\rho] = T_{KS}[\rho(r)] + \int \rho(r) V_{ext} dr + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \tag{2.37}$$

Où E_{xc} [ρ] désigne la fonctionnel de corrélation-échange :

$$E_{xc}[\rho(r)] = (T[\rho] - T_{KS}[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \tag{2.38}$$

E_{xc} est simplement la somme de l'erreur faite en utilisant une énergie cinétique non interagissant et de l'erreur commise dans le traitement classique de l'interaction électron-électron. Écrire l'équation fonctionnelle (2.36) explicitement en termes de densité construite à partir d'orbitales non en interaction, l'équation (2.12), et en appliquant le théorème variationnel, nous trouvons que les orbitales, qui minimisent l'énergie, satisfont à l'ensemble d'équations suivantes :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext}(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r - r'|} + v_{xc}(r)\right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \tag{2.39}$$

Dans lequel nous avons introduit un potentiel multiplicatif local qui est la dérivée fonctionnelle de l'énergie de corrélation d'échange par rapport à la densité :

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \tag{2.40}$$

La théorie de la fonctionnelle de la densité appliquée dans le cadre de l'approche orbitalaire de Kohn et Sham demeure exacte dans son formalisme. Progressivement, la partie inconnue dans la fonctionnelle E[ρ] a été réduite à une fonctionnelle universelle F_{HK} [r] et finalement à une énergie d'échange et corrélation E_{xc}[ρ]. A ce stade, il est nécessaire d'approcher l'expression de cette fonctionnelle d'échange et corrélation, de sorte qu'elle offre une description aussi précise que possible du système.

2.3.6. Les grandes familles des fonctionnelles d'échange-corrélation

Dans la section précédente, nous avons présenté le formalisme de Kohn-Sham, qui permet de traiter avec exactitude la plupart des contributions à l'énergie électronique d'un système atomique ou moléculaire, y compris la majeure partie de l'énergie cinétique. Toutes les parties restantes inconnues sont collectivement repliées dans la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc}[ρ]. L'approximations de E_{xc}[ρ] a conduit à un domaine de recherche important et toujours en expansion

rapide. Il existe maintenant de nombreuses variantes de fonctionnelles disponibles, plus ou moins adaptées à une étude particulière.

2.3.6.1. L'approximation de densité locale (LDA)

L'énergie d'échange-corrélation locale pourrait être approximée comme une simple fonction de la densité de charge locale (disons, ε_{XC}(ρ(r))). C'est-à-dire une approximation de la forme :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho(r))dr \tag{2.41}$$

Un choix évident est alors de prendre E_{xc}[ρ] comme étant la densité d'énergie d'échange et corrélation du gaz d'électrons uniforme de densité ρ(r), c'est l'approximation de la densité locale (LDA). Dans la LDA, la fonctionnelle E_{xc}[ρ] est uniquement la valeur locale de la densité. Il peut être séparé en contributions d'échange et de corrélation :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \tag{2.42}$$

La partie d'échange ε_x qui représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz d'électrons uniforme d'une densité particulière est égale à la forme trouvée par Slater dans son approximation de l'échange de Hartree-Fock et était à l'origine dérivée par Bloch et Dirac à la fin des années 1920 :

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{1/3} \tag{2.43}$$

L'insertion de l'équation (2.43) dans l'équation (2.41) permet de retrouver la dépendance $n^{4/3}$ de l'énergie d'échange. Ce fonctionnel d'échange est souvent appelé échange de Slater et est abrégé par "S". Cette forme fonctionnelle est largement applicable par rapport à l'implication de sa dérivation et peut être établie à partir des arguments de mise à l'échelle [37]. La forme fonctionnelle de la densité d'énergie de corrélation, ε_c(ρ), est inconnue. Cependant, les travaux de Ceperley et Alder [38] permettent d'obtenir des simulations numériques quantiques de Monte Carlo extrêmement précises du gaz d'électrons uniforme. Sur la base de ces résultats, plusieurs auteurs [23,39,40] ont présenté des expressions analytiques de ε_c(ρ) basées sur des schémas d'interpolation sophistiqués.

2.3.6.2. L'approximation de gradients généralisés (GGA)

Ces fonctionnelles sont le travail actuel de la théorie fonctionnelle de la densité et peuvent être écrites de manière générique :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow(r)] = (\rho_\uparrow(r), \rho_\downarrow(r), \nabla\rho_\uparrow(r), \nabla\rho_\downarrow(r))dr \tag{2.44}$$

Comme on le verra, il existe plusieurs suggestions pour la dépendance explicite de cette intégrale F sur les densités et leurs gradients, y compris les fonctionnelles semi-empiriques qui contiennent des paramètres qui sont calibrés par rapport à des valeurs de référence plutôt que dérivant de principes de base. En pratique, E_{xc}^{GGA} est généralement divisé en ses contributions d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}^{GGA} = E_{x}^{GGA} + E_{c}^{GGA} \tag{2.45}$$

Et des approximations pour les deux termes sont recherchées individuellement. La partie échange peut être écrite comme :

$$E_{x}^{GGA} = E_{xc}^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma})\, \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr \tag{2.46}$$

L'argument de la fonction est le gradient réduit pour les spins σ :

$$s_{\sigma}(r) = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(r)} \tag{2.47}$$

Où s_σ doit être compris comme un paramètre d'homogénéité locale.

Il suppose des valeurs importantes non seulement pour les grands gradients, mais aussi dans les régions de petites densités. Pour la fonction F deux classes principales de réalisations ont été proposées. Le premier est basé sur une fonctionnelle d'échange GGA développée par Becke en 1988 [41]. Cette fonctionnalité est abrégée simplement par "B". Parmi les fonctionnelles liées à cette approche, on peut citer les fonctionnelles suivantes :

- Perdew [PW91] en 1992 [42].
- Perdew et Wang [PW86] en 1986 [43].

La deuxième classe des fonctionnelles d'échange GGA utilise pour F une fonction rationnelle du gradient de densité réduite. Les principaux représentants sont :

- Becke [B86] en 1986 [25].
- Perdew [P] en 1986 [43].
- Perdew, Burke et Ernzerhofer [PBE] en 1996 [24].
- Perdew et Wang en 1991 [PW91] raffiné la correction fonctionnelle [44].
- Lee, Yang, et Parr [LYP] en 1988 [26].

2.3.6.3. Les fonctionnelles méta-GGA

Récemment, des fonctionnelles qui dépendent explicitement de l'information semi-locale dans le la placien de la densité de spin ou de la densité d'énergie cinétique locale ont été développées [45-47]. De telles fonctionnelles sont généralement appelées fonctionnalités méta-GGA. La forme du fonctionnel est généralement :

$$E_{xc}^{MGGA} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho, |\nabla\rho|, \nabla^2\rho, \tau)dr \qquad (2.48)$$

Où la densité d'énergie cinétique τ est :

$$\tau = \frac{1}{2}\sum_i |\nabla\varphi_i|^2 \qquad (2.49)$$

Les fonctionnelles méta-GGA peut atteindre une grande précision, même si de nombreuses fonctionnelles construites sont semi-empiriques en fonction de nombreux paramètres adaptés aux données chimiques.

2.3.6.4. Les fonctionnelles hybrides

La fonctionnelle d'échange-corrélation de Kohn-Sham comprend les effets de l'échange et de corrélation, qui sont tous les deux inconnus. Cependant, la théorie de Hartree-Fock a une expression exacte pour l'énergie d'échange. Ainsi, de nombreuses tentatives de couplage de la théorie HF et de la DFT ont été réalisées, et en 1992 Becke [48] était le premier à réussir. Depuis lors, de nombreuses fonctions mixtes ont été développées. Toutes les fonctionnelles qui mélangent une partie de l'échange exact HF non local avec une fonctionnelle d'échange-corrélation DFT sont appelées fonctionnelles hybrides.

La fonctionnelle hybride la plus populaire est la fonctionnelle B3LYP [49]. La fonctionnelle B3LYP peut être écrit comme :

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a_0(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + a_1(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + a_2(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \qquad (2.50)$$

Où E_X^{GGA} est le Becke 88 fonctionnelle d'échange, et E_C^{GGA} est la fonctionnelle de corrélation de Lee-Yang-Parr, les mêmes fonctionnelles qui constituent la fonction BLYP mentionnée ci-dessus. E_X^{HF} est l'échange exact de HF, et a_0, a_1 et a_2 sont des paramètres numériques.

Comme nous pouvons le voir, la fonctionnelle B3LYP combine les fonctionnelles d'échange et de corrélation de LDA et GGA avec l'échange exact de HF. La fonctionnelle B3LYP, associée à d'autres fonctionnelles hybrides, a permis de prédire les propriétés de petites molécules. Un grand

avantage avec DFT, c'est qu'il a de faibles coûts de calcul. Cependant, lorsque l'échange exact HF est ajouté, le coût de calcul est considérablement augmenté.

2.4. L'analyse de population

2.4.1. L'analyse de Mulliken

Deux quantités utiles qui peuvent être obtenues à partir des résultats d'un calcul SCF sont les énergies d'ionisation et les populations de Mulliken. L'analyse de population de Mulliken est un moyen de décrire la distribution électronique dans une molécule. Mulliken divise la population de recouvrement de façon égale entre les fonctions de bases $\phi_\mu et\ \phi_v$:

$$\psi_{\mu v}^2 = C_\mu^2\phi_\mu^2 + C_v^2\phi_v^2 + 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu}$$
$$Q_{\mu\nu} = 2C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \qquad (2.51)$$

Les termes C_μ et C_ν sont les coefficients des orbitales moléculaires calculés par méthode SCF. La population totale pour la fonction de base φ_μ est :

$$P_\mu = C_\mu^2 + \sum C_\mu C_\nu S_{\mu\nu} \qquad (2.52)$$

La somme de toutes les populations associées à chaque fonction de base sur un atome particulier est définie comme la population atomique totale :

$$P_a = \sum_\mu^A P_\mu \qquad (2.53)$$

À partir de cette valeur on peut définir la charge atomique totale sur l'atome A Comme :

$$q_A = Z_A - P_A$$

Où : Z_A est le numéro atomique pour A. L'information qualitative sur la liaison entre deux atomes A et B est fournie par la population totale de recouvrement des orbitale :

$$P_{AB} = \sum_\mu^A \sum_v^B Q_{\mu\nu} \qquad (2.54)$$

En utilisant ces définitions, des concepts comme la facilité à la donation, les caractères liants ou anti liants peuvent être étudiés. Deux points faibles de l'analyse de population de Mulliken est sa dépendance par rapport aux bases utilisées et que parfois la population est > 2 ou < 0.

2.4.2. Le moment dipolaire

Le moment dipolaire pour une molécule est un autre moyen de mesurer la distribution électronique. Il peut être calculé à partir des résultats de calcul SCF. On part de la relation suivante :

$$\mu_{(debyes)} = 2.5416 \sum_i Z_i r_i = \sum_\mu \sum_\nu C_\mu C_\nu r_{\mu\nu} \qquad (2.55)$$

Où :

$$r_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) r(1) \phi_\nu(1) d\tau$$

Avec : r (1) est un vecteur position et l'intégration est effectuée sur tout l'intervalle.

2.4.3. L'analyse NBO

L'analyse NBO [50] est un outil puissant dans des calculs d'analyse de population qui est plus robuste que l'approche traditionnelle de Mulliken. Un autre avantage de l'analyse de NBO est qu'il fournit une description localisée de la densité d'électrons au-dessus d'une molécule. L'objet de la méthode NBO est de proposer un schéma de partition de l'espace fonctionnel associe à la fonction d'onde permettant de décrire la structure électronique de la molécule à l'aide du formalisme simple proposé par Lewis :

- doublets d'électrons de cœur.
- doublets non liant dans la couche de valence.
- doublets de liaison résultant de la mise en commun par deux atomes de deux électrons situés dans des orbitales hybrides.

L'analyse NBO consiste à transformer les N orbitales atomiques en N orbitales naturelles atomiques, puis à combiner les NAO en orbitales naturelles hybrides NHO de façon à décrire l'implication des atomes dans la densité électronique de la molécule. Enfin, les NHO donnent les NBO en se recouvrant.

AOs → NAOs → NHOs → NBOs

2.4.4. Les orbitales naturelles

Les orbitales naturelles sont les fonctions propres de l'opérateur densité réduite du premier ordre $\ddot{\Gamma}$:

$$\ddot{\Gamma} = q_i \theta_i \qquad (2.56)$$

Où : $\ddot{\Gamma} =< \psi(1,2, \dots, n)/\psi(1,2, \dots, n >$

Ces orbitales sont le meilleur jeu d'orbitales permettant de condenser le maximum de densité électronique dans le minimum d'orbitales. Cependant les orbitales naturelles se transforment selon

les représentations irréductibles du groupe de symétrie de $\ddot{\Gamma}$ et par conséquent rendent l'analyse chimique plus délicate.

2.4.5. Les orbitales atomiques naturelles (NAO)

L'idée de Weinhold et ces collaborateurs [51] a été de proposer d'utiliser les informations contenues dans la fonction d'onde pour construire un jeu d'orbitales atomiques sur chaque atome contenant le maximum de densité électronique.

$$\Gamma^{(OM)} = \begin{vmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \longrightarrow \Gamma^{(OA)} = \begin{vmatrix} \Gamma^{(A)} & \Gamma^{(AB)} \\ \Gamma^{(AB)} & \Gamma^{(B)} \end{vmatrix} \qquad (2.57)$$

$$\Gamma^{(A)}\theta_i^A = q_i^A\theta_i^A$$

Orthogonalisation entre θ_i^Aet θ_i^Bdonne le jeu d'orbitales atomiques naturelles (NAO) et leur population ce qui permet de déterminer la charge sur chaque atome.

2.4.6. Les orbitales naturelles de liaison (NBO)

Les NAO de valence servent à construire les orbitales hybrides (NHO) sur chaque atome dont le recouvrement définit les orbitales naturelles de liaisons (NBO).

$$\Gamma^{(NAO)} = \begin{vmatrix} \Gamma^{(A)} & \Gamma^{(AB)} \\ \Gamma^{(AB)} & \Gamma^{(B)} \end{vmatrix} \longrightarrow \Gamma^{(A)} = \begin{vmatrix} \mathrm{CR}^{(A)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \mathrm{LP}^{(A)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \mathrm{Val}^{(A)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mathrm{RY}^{(A)} \end{vmatrix} \qquad (2.58)$$

$$\Gamma^{(AB)} = \begin{vmatrix} Val^{(A)} & \text{couplage} \\ \text{Couplage} & \mathrm{Val}^{(B)} \end{vmatrix} \longrightarrow \begin{matrix} \sigma_{ab} = c_a h_a + c_b h_b \\ \sigma_{ab} = c_b h_{aa} + c_a h_b \end{matrix} \qquad (2.59)$$

Les orbitales naturelles hybrides (NHO) sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques naturelles (NAO). Les orbitales moléculaires ou NBO forment chacune un ensemble d'orbitales solution de l'équation de Schrödinger. Une différence essentielle est que les orbitales moléculaires possède 0, 1 ou 2 électrons tandis que les NBO peuvent posséder un degré d'occupation fractionnel entre 0 et 2 inclus. Les NBO fractionnelles décrivent généralement des orbitales anti-liantes responsables des phénomènes de « donneur π » de conjugaison. Cette similarité avec les raisonnements chimiques (liaisons covalentes, π, conjugaison, donneur, accepteur) est à l'origine de la popularité grandissante des orbitales NBO. La théorie d'NBO nous permet d'estimer l'énergie

d'interaction E (2) valeur dérivée de l'analyse de la théorie de perturbation du deuxième ordre de la matrice de Fock dans les bases NBO [52,53]. Pour chaque donneur NBO(i) et accepteur NBO(j), l'énergie de stabilisation E (2) associé de délocalisation (2 e^- stabilisant) est estimée :

$$E(2) = \Delta E_{ij} = {q(F(i,j)^2} \big/ {(\varepsilon - \varepsilon_{ij})} \qquad (2.60)$$

Où q est le donneur d'orbital occupe, $\varepsilon_i$et ε_{ij} sont les éléments de la diagonale (énergie d'orbital), et (F (i, j) est diagonal des éléments de la matrice de Fock NBO.

Références

[1] J. E. Huheey, Inorganic Chemistry, 3rd ed. Harper and Row, New York (1983).

[2] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, Introduction to cluster chemistry. Englewood Cliffs, N.J: Prentice Hall (1990).

[3] F. A. Cotton, Inorg. Chem. 3 (1964) 1217-1220.

[4] M. Haruta, Catal. Today. 36 (1997) 153-166.

[5] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, J. Chem. Phys. 92 (1990) 5397-5403.

[6] R. G. Parr, R. G. J. Pearson, Am. Chem. Soc. 105 (1983) 7512-7516.

[7] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy, J. L. Balduz, Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1691-1694.

[8] Y. Zhang, W. Yang, Theor. Chem. Acc. 103 (2000) 346-348.

[9] P. W. Ayers, Math. Chem. 43 (2008) 285-303.

[10] T. Koopmans, Physica. 1 (1934) 104-113.

[11] R. G. Parr, W. J. Yang, Am. Chem. Soc. 106 (1984) 4049-4050.

[12] W. Yang, R. G. Parr, Proc. Natl. Acad. Sci. 82 (1985) 6723-6726.

[13] W. Yang, W. J. Mortier, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5708-5711.

[14] J. P. Wilcoxon, B. L. Abrams, Chem. Soc. Rev. 35 (2006) 1162-1194.

[15] P. Jena, A. W. Jr. Castleman, Nanoclusters. Elsevier 1 (2010).

[16] W. Heisenberg, Z. Physik. 43 (1927) 172-198.

[17] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.

[18] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 389 (1927) 457-484.

[19] R. P. Feynman, A. R. Hibbs, Quantum mechanics and path integral, Ed. McGraw-Hill, 1965.

[20] D. R. Hartree, Z. Physik. 61 (1928) 126.

[21] W. Pauli, Rev. Mod. Phys. 13 (1951) 203.

[22] V. Fock, Proc. Cambridge. Phil. Soc. 24 (1930) 89.

[23] J. P. Perdew, A. Zunger. Phys. Rev. B 23 (1981) 5048-5079.

[24] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865-3868.

[25] A. D. Becke, J. Chem. Phys. 84 (1986) 4524-4529.

[26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.

[27] J. C. Slater, Phys. Rev. 36 (1930) 57-64.

[28] S. F. Boys, Proc. R. Soc. London. 201 (1950) 125-137.

[29] W. J. Hehre, R. F. Stewart, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51 (1969) 2657-2664.

[30] T. H. Dunning, J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007-1023.

[31] L. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23 (1927) 542-548.

[32] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei. 6 (1927) 602-607.

[33] E. Fermi, Zeit. Phys. A 48 (1928) 73-79.

[34] E. Fermi, Rend. Lincei. 7 (1928) 342-346.

[35] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.

[36] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133-1138.

[37] R. G. Parr, W. Yang, Density-functional theory of atoms and molecules. OUP, Oxford, 1989.

[38] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566-569.

[39] U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. Chem. 5 (1972) 1629-1642.

[40] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Can. J. Phys. 58 (1980) 1200-1211.

[41] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.

[42] J. P. Perdew, Unified theory of exchange and correlation beyond the local density approximation. electronic structure of solids. Akademie Verlag, Berlin, 1991.

[43] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 33 (1986) 8822-8824.

[44] J. P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244-13249.

[45] V. Tschinke, T. Zieglar, Can. J. Chem. 67 (1989) 460-472.

[46] R. Neumann, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 266 (1997) 16-22.

[47] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 2544-2547.

[48] A. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 1372-1377.

[49] D. S. Sholl, J. A. Steckel, Density functional theory: a practical introduction. Wiley, (2009).

[50] F. Weinhold, Wiley. Chichester. 3 (1998) 1792.

[51] A. E. Reed, F. Weinhold, J. Chem. Phys. 78 (1983) 4066-4073.

[52] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, Chem. Rev. 88 (1988) 899-926.

[53] N. B. Wong, Y. S. Cheung, D. Y. Wu, Y. Ren, X. Wang, A. M. Tian, W. K. Li, J. Mol. Struc. Theochem. 507 (2000) 153-156.

CHAPITRE II

Stabilité, propriétés électroniques et magnétiques des clusters Ni_nCu

II.1. Introduction

Au cours des deux dernières décennies, les particules métalliques de taille nanométriques ont reçu une attention particulière en raison de leurs propriétés électroniques, magnétiques et optiques très remarquables par rapport aux métaux massifs [1–6]. Ces clusters ou nanoparticules métalliques sont typiquement utilises comme nanocatalyseurs efficaces dans de nombreuses réactions chimiques [7–11]. Par exemple, les nanoparticules de nickel présentent une excellente activité catalytique et sélectivité dans les réactions d'hydrogénation des composés aromatiques [10,12–14]. Dans la réaction d'hydrogénation du benzène, l'activité catalytique des nanoparticules de nickel augmente avec la température, atteignant son maximum à 175 °C [13,14]. En outre, les résultats obtenus indiquent que la réactivité chimique est largement influencée par la taille et la morphologie des clusters métalliques. Également, les observations expérimentales montrent que non seulement la taille et la forme des particules qui changent la réactivité, mais aussi la méthode de préparation et la nature du précurseur métallique qui provoquent un considérable changement dans les propriétés de surfaces et catalytiques des clusters métalliques de nickel [15,16]. Le cuivre est un élément qui joue un rôle important dans les processus chimiques. En particulier, il est utilisé comme un excellent catalyseur pour la synthèse du méthanol [17,18]. Aussi, les clusters métalliques de cuivre supportés sur alumine ont été utilisés comme nanocatalyseurs pour la synthèse de l'éther diméthyle à partir du gaz de synthèse [19]. Les résultats obtenus montrent que les nanoclusters de cuivre présentent une excellente activité catalytique et sélectivité dans la réaction précédente. D'autre part, plusieurs recherches expérimentales menées au cours de la dernière décennie ont exploré les propriétés physico-chimiques des clusters de nickel dopés [20-23]. Le dopage par un deuxième métal permet d'améliorer la stabilité et les propriétés électroniques et catalytiques des clusters monométalliques. Par exemple, les nanoparticules de nickel dopé à l'or ont montré une activité et sélectivité élevées dans la réaction catalytique de l'hydrogénation de l'éthylène [24]. Et l'ajout d'or au nickel améliore considérablement les performances catalytiques des nanoparticules de nickel. En outre, pour la réaction du reformage à la vapeur du méthane, les clusters de nickel dopé par l'argent présentaient une grande stabilité et une grande résistance au dépôt de coke sur la surface des catalyseurs pour cette réaction (SMR) [25]. Cette étude a démontré que l'incorporation de l'argent améliore significativement la stabilité et la résistance à la formation de coke sur la surface des clusters bimétalliques.

Théoriquement, il n'y a que peu d'études liées à l'étude de la stabilité, et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters de nickel dopées par un deuxième métal de transition **[**26-31**]**. Par exemple, Wang et al **[**26**]** ont étudié les propriétés structurales et magnétiques des clusters Ni_nMn (n = 2-12) en utilisant la fonctionnelle BLYP. Ils ont constaté que le dopage des clusters de nickel par l'atome de Mn améliore considérablement le moment magnétique des clusters bimétalliques, et les clusters Ni_xMn (x = 3, 5, 8 et 10) sont trouvés plus stables que leurs voisins respectifs. Wen et al **[**27**]** ont étudié la stabilité et les propriétés magnétiques des clusters Ni_nAl (n =2-8) en utilisant la méthode BPW91/LanL2DZ. Les résultats obtenus montrent que le cluster Ni_5Al avec la géométrie octaèdre est plus stable dans les systèmes Ni_nAl, et l'ajout de l'atome Al aux Ni_n clusters réduit le moment magnétique des clusters bimétalliques Ni_nAl, sauf dans le cas du cluster Ni_3Al. En utilisant la DFT, Harb et al **[**28**]** ont étudié les propriétés électroniques et magnétiques des petits nanoclusters Ni_xAg_y ($x + y \leq 6$), et ils ont constaté que le moment magnétique est principalement localisé sur les atomes de Ni avec une faible polarisation de spin sur l'atome d'argent dans le cas où le cluster est riche en nickel. Aussi, les résultats de l'analyse de la population naturelle (NPA) montrent que la quantité de charge transférée entre les atomes de Ni et d'Ag est très petite. Shewale et al **[**29**]** ont étudié les effets des impuretés des métaux de transition (W, Ta et Hf) sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques des clusters de nickel. Ils ont trouvé que le dopage de nickel par ces atomes métalliques améliore les stabilités relatives des clusters bimétalliques, mais en revanche, il réduit le moment magnétique du cluster. Cette diminution du moment magnétique dans les clusters métalliques Ni_nM (M = W, Ta et Hf) a été attribuée à l'alignement antiferromagnétique des électrons dans l'atome M métallique. En outre, les résultats obtenus montrent que le dopage de l'atome M (W, Ta et Hf) diminue l'énergie d'ionisation (EI) des clusters monométalliques de nickel. Une étude théorique des petits clusters Ni_nTi (n = 1-12) et leur interaction avec la molécule d'hydrogène a été réalisée par Venkataramanan et al **[**30**]** en utilisant la méthode GGA-PW91. Cette étude prouve que l'introduction de l'atome de Ti augmente la réactivité chimique des clusters de nickel. En même temps, ils ont constaté qu'il améliorait l'énergie d'adsorption de la molécule sur la surface des clusters de nickel. Das et al **[**31**]** ont étudié la stabilité et la chimisorption de l'oxygène sur les clusters Ni_nCr (n =2-13). Leurs résultats indiquent que le cluster icosaèdre $Ni_{12}Cr$ à la configuration la plus stable avec une énergie de liaison de 2,87 eV/atome, et la stabilité des clusters Ni_nCr augmente avec la diminution de la concentration de chrome dans les

clusters binaires. Les résultats obtenus montrent également que l'énergie d'adsorption d'oxygène sur les clusters de nickel dopés par Cr est plus élevée que celle sur les clusters de nickel pur. En outre, l'énergie d'adsorption de l'oxygène augmente avec le nombre des atomes de chrome dans les clusters binaires.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude sur les propriétés structurales, électroniques et magnétiques de clusters bimétalliques Ni_nCu (n = 2-10) en utilisant la méthode BLYP/def2-TZVP/def2-SVP. La stabilité des clusters a été étudiée en termes de l'énergie de liaison (E_b), l'énergie de fragmentation (ΔE_f), la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) et l'énergie de gap (E_g). En outre, les propriétés électroniques et magnétiques de ces clusters ont également été calculées et discutées.

II.2. Méthodes de calcul

Dans ce travail, tous les calculs ont été effectués avec la méthode DFT en utilisant le programme Gaussian 09 **[**32**]**. Afin de vérifier la méthode de calcul pour prédire les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Ni_nCu, nous avons comparé les résultats obtenus par différents types de fonctionnelles et les deux bases def2-TZVP (utilisée pour les atomes de nickel) et def2-SVP (utilisée pour l'atome de Cu) avec les données expérimentales pour les dimères de Ni_2 et Cu_2 **[**33,34**]**. Les fréquences de vibration, les énergies de liaison et les longueurs de liaison calculées ainsi les données expérimentales disponibles sont regroupées dans le tableau 1.

Tableau 1. La longueur de liaison (R), la fréquence de vibration (ω), l'énergie de liaison (E_b) et l'énergie d'ionisation (EI) des dimères Ni_2 et Cu_2.

Méthodes	Ni_2 R (Å)	Ni_2 ω (cm^{-1})	Ni_2 E_b (eV/atome)	Ni_2 EI (eV)	Cu_2 *R* (Å)	Cu_2 *ω* (cm^{-1})	Cu_2 *E_b* (eV/atome)
B3LYP	2.105	329.41	0.59	7.91	2.231	266.31	1.09
PW91PW91	2.130	313.48	1.35	7.81	2.197	289.73	1.31
B3PW91	2.093	336.59	0.55	7.76	2.223	270.69	1.02
BLYP	**2.153**	**302.10**	**1.28**	**7.77**	**2.213**	**280.36**	1.26
PBEPBE	2.136	310.47	1.35	7.75	2.202	287.21	1.28
BP86	2.129	314.01	1.32	7.89	2.194	290.28	1.27
SVWN	2.063	349.21	1.82	8.67	2.137	313.12	1.54
Exp	2.154[a]	330[b], 280±20[c]	1.021[a]	7.43[a]	2.219[d]	266.46[d]	1.02[e]

[a]Réf. **[**40**]**. [b]Réf. **[**41**]**. [c]Réf. **[**42**]**. [d]Réf. **[**43**]**. [e]Réf. **[**44**]**.

Les résultats obtenus montrent que les données expérimentales sont en bon accord avec les résultats théoriques obtenus à partir de la fonctionnelle d'échange-corrélation BLYP (voir tableau 1). La méthode de calcul est basée sur la fonction d'échange-corrélation composée de la fonctionnelle d'échange de Becke (B) et la corrélation fonctionnelle de Lee, Yang et Perdew (LYP) **[**35,36**]**. La fonctionnelle BLYP a été appliquée avec succès pour étudier les géométries d'équilibre, les stabilités relatives, les propriétés électroniques et magnétiques de clusters Rh_nCa (n=2-9), Au_n (n = 2-13) et Sc_nAl (n = 1-8, 12) **[**37-39**]**.

Pour le dimère Ni_2, le cluster est dans un état triplet de spin électronique et la longueur de liaison calculée entre les deux atomes de nickel est de 2.153 Å. L'énergie de liaison par atome (E_b), la fréquence de vibration (ω) et l'énergie d'ionisation (EI) pour Ni_2 ont été aussi calculées, et les résultats obtenus (E_b=1.28 eV/atome, ω = 302.1 cm^{-1}, EI = 7.77 eV) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (voir le tableau 1) [40-42]. Par conséquent, les résultats obtenus indiquent que la méthode BLYP/def2-TZVP/def2-SVP est fiable et suffisamment précis pour décrire les petits clusters concernant les atomes de cuivre et de nickel. Nos résultats obtenus sont également en accord avec les résultats obtenus à partir d'autres méthodes **[**45-47**]**. Par exemple, Dong et al **[**46**]** ont prédit pour le dimer une distance et une énergie de liaison de 2.148 Å et 1.022 eV/atome, respectivement, en utilisant la fonctionnelle BLYP. Wen et al **[**47**]** ont trouvé une longueur de liaison et une énergie de liaison de 2.137 Å et 1.22 eV/atome, respectivement. En utilisant la méthode BPW91/LanL2DZ. Reddy et al **[**45**]** ont rapporté une longueur de liaison de 2.06 Å et une énergie de liaison de 1.57 eV/atome en utilisant la dynamique moléculaire classique et la méthode des orbitales moléculaires.

Pour le dimère de Cu_2, les résultats de calcul pour la longueur de liaison et l'énergie sont respectivement de 2.213 Å et 1.25 eV/atome. La fréquence de vibration de Cu_2 est de 280.3 cm^{-1}. Ces résultats sont en accord avec les données expérimentales (voir tableau 1) **[**43,44**]**. Derosa et al **[**48**]** ont rapporté une distance de liaison de 2,255 Å et une énergie de 0,95 eV/atome. En plus, Dong et al **[**46**]** ont calculé la longueur de liaison et la fréquence de vibration pour le cluster Cu_2, et leurs résultats (R_{Cu-Cu} = 2.255 Å, E_b = 0,955 eV/atome) sont presque identiques à ceux obtenus par Derosa et al **[**48**]**. Dans notre étude, la longueur de liaison calculée pour Cu_2 est plus proche de celle obtenue par l'expérience (2.219 Å).

Dans ce travail, toutes les configurations possibles (géométries linéaires, bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D) avec différentes multiplicités de spin ont été testées et analysées. Les

configurations les plus stables ont été vérifiées en calculant les fréquences de vibration qui montrent l'absence de valeurs imaginaires.

II.3. Géométries d'équilibres des clusters Ni_nCu

Les géométries les plus stables des clusters Ni_nCu (n = 1-12) ont été examinées par la méthode DFT en utilisant la fonctionnelle d'échange-corrélation BLYP. Les configurations stables qui ont été optimisées sont présentées sur la figure 1. Les informations concernant les énergies relatives, les longueurs de liaisons, les symétries et les moments dipolaires des clusters Ni_nCu sont rapportées dans le tableau 2. Les isomères obtenus sont marqués comme na, nb, nc, nd, ne et nf, où n représente le nombre des atomes de nickel dans les isomères et sont classés selon la valeur de l'énergie la plus faible vers la plus élevée respectivement. Comme le montrent les figures 1 et 2, les géométries les plus stables des clusters Ni_nCu préfèrent les structures 3D, à l'exception des clusters avec $n \leq 3$.

Pour le cluster NiCu, la géométrie optimisée montre que l'état fondamental correspond à un doublet ($^2\Sigma$). La longueur de la liaison Ni-Cu dans le dimer est égale à 2.22 Å. La valeur de la distance entre les deux atomes (Ni et Cu) est courte, signe d'une forte interaction entre les deux atomes qui sont reliés. La valeur de l'énergie de liaison pour le cluster NiCu est de 1.20 eV/atome. Tous les résultats obtenus pour le dimer NiCu dans nos optimisations sont en excellent accord avec les données expérimentales ($R_{Ni\text{-}Cu}$ = 2.235 Å, ω_0 = 273 cm^{-1}, E_b= 1.05 eV/atome) **[**49-51**]**. En outre, la distance de liaison Ni-Cu est plus petite que la liaison Ni-Ni (2.153 Å) en Ni_2 Cluster, indiquant que la liaison Ni-Cu dans le cluster NiCu est plus forte que celle dans le dimer Ni_2. Pour le même dimère, Dong et al **[**46**]** ont rapporté une longueur de liaison de 2.263 Å et une énergie de liaison de 0.902 eV/atome. Derosa et al **[**48**]** ont utilisé la fonctionnelle B3PW91 avec la base LanL2DZ pour déterminer la distance et l'énergie de liaison de dimer NiCu, et les valeurs obtenues pour la distance et l'énergie sont respectivement 2.281 Å et 0.895 eV/atome.

Tableau 2. La multiplicité (M), l'énergie relative (ΔE), l'énergie de liaison (E_b) et les longueurs de liaison moyennes (R_{Ni-Ni} et R_{Ni-Cu}) des clusters Ni_nCu.

Isomère	M	ΔE (eV)	E_b (eV/atome)	R_{Ni-Ni}	R_{Ni-Cu}
2a	2	0	1,517	2.266	2.327
2b	4	0.21	1.359	2.199	2.228
2c	4	0.31	1.326	-	2.290
3a	4	0	1.794	2.266	2.392
3b	4	2.10^{-3}	1.794	2.263	2.395
3c	2	0.12	1.764	2.338	2.380
3d	4	0.32	1.714	2.203	2.264
3e	4	0.51	1.667	2.191	2.288
4a	4	0	2.054	2.295	2.464
4b	4	3.10^{-4}	2.054	2.378	2.464
4c	4	0.22	2.010	2.301	2.369
4d	4	0.48	1.957	2.250	2.164
4e	4	0.66	1.922	2.213	2.372
4f	4	1.10	1.834	2.215	2.371
5a	8	0	2.192	2.359	2.448
5b	6	0.07	2.180	2.304	2.411
5c	6	0.14	2.169	2.292	2.411
5d	6	0.15	2.167	2.329	2.451
5e	8	0.53	2.104	2.294	2.449
6a	8	0	2.298	2.364	2.449
6b	8	3.10^{-4}	2.298	2.364	2.449
6c	8	0.09	2.286	2.339	2.449
6d	8	0.32	2.252	2.354	2.308
6e	8	0.43	2.237	2.374	2.447
6f	6	0.48	2.229	2.324	2.401
7a	8	0	2.405	2.323	2.446
7b	8	0.15	2.386	2.374	2.438
7c	8	0.23	2.376	2.384	2.418
7d	8	0.29	2.370	2.326	2.447
7e	8	0.98	2.283	2.371	2.468
8a	8	0	2.455	2.370	2.501
8b	8	0.33	2.418	2.313	2.473
8c	8	0.48	2.402	2.342	2.388
8d	8	0.49	2.400	2.309	2.397
8e	8	0.52	2.397	2.330	2.431
9a	8	0	2.488	2.369	2.491
9b	8	0.10	2.479	2.343	2.448
9c	8	0.56	2.432	2.347	2.391
9d	6	0.98	2.390	2.295	2.487
10a	8	0	2.503	2.297	2.472
10b	8	0.41	2.465	2.294	2.398
10c	8	0.80	2.430	2.319	2.464
10d	8	1.38	2.377	2.355	2.477

Pour le cluster Ni_2Cu, trois configurations sont optimisées. L'isomère le plus stable présente une configuration d'un triangle (2a) avec une symétrie C_{2V} et une multiplicité M=2 ($^2B_2$). Les longueurs de liaisons Ni-Cu et Ni-Ni sont respectivement égales à 2.327 Å et 2.266 Å. Une structure linéaire (2b) avec une symétrie $C_{\infty V}$ a été obtenue comme le deuxième isomère le plus stable. Une configuration linéaire (2c) avec l'atome de Cu au milieu a été aussi obtenue dans nos calculs. La différence d'énergie entre cette configuration (2c) et l'isomère (2b) est de 0.10 eV.

Pour le cluster Ni_3Cu, nous avons optimisé cinq configurations (voir figure 1). La configuration la plus stable (géométrie d'énergie minimum) trouvée dans notre cas est un carré (3a) avec une symétrie C_{2V} et l'état électronique correspond à un quadruplé ($^4B_1$). Son énergie de liaison correspondante est de 1.794 eV/atome. La deuxième configuration obtenue est un losange (3b), et son énergie calculée est largement supérieure à celle de l'état fondamental (0.002 eV). Le cluster 3c est un isomère qui possède une configuration d'un tétraèdre irrégulier avec une symétrie Cs. Dans ce cas, l'atome de cuivre occupe le sommet de pyramide. L'énergie calculée pour cet isomère est au-dessus de celle de l'état fondamental par 0.12 eV. Deux autres configurations planes (3d et 3e) ont été obtenues avec des énergies supérieures à celle de l'état fondamental (0.32 eV pour la configuration 3d et 0.51 eV pour la configuration 3e).

La configuration la plus stable qui a été optimisée pour le cluster Ni_4Cu, est une bipyramide à base triangulaire (4a) avec une symétrie C_{3V}. L'état électronique correspond est un quadruplet ($^4A_2$). L'atome de cuivre se trouve au sommet de la pyramide. L'énergie de liaison de l'état fondamentale est de 2.054 eV/atome. Une configuration d'une pyramide à base carrée (4b) a été trouvée comme une géométrie largement moins stable que l'état fondamental (3.10^{-4}). Par conséquent, les deux configurations peuvent être considérées comme dégénérées. L'isomère 4c possède une géométrie similaire à celle de l'état fondamental. Son énergie est supérieure à celle de l'état fondamental par 0.22 eV. Une autre configuration tridimensionnelle (4d) avec une symétrie C_S a été optimisée par nos calculs. La différence d'énergie entre cette configuration et l'état le plus stable est de 0.48 eV. Les deux dernières géométries (4e et 4f) qui ont été optimisées présentent des configurations planes, dont les symétries sont respectivement C_{2V} et D_{2h}.la différence d'énergie entre les deux configurations (4e et 4f) est de 0.44 eV.

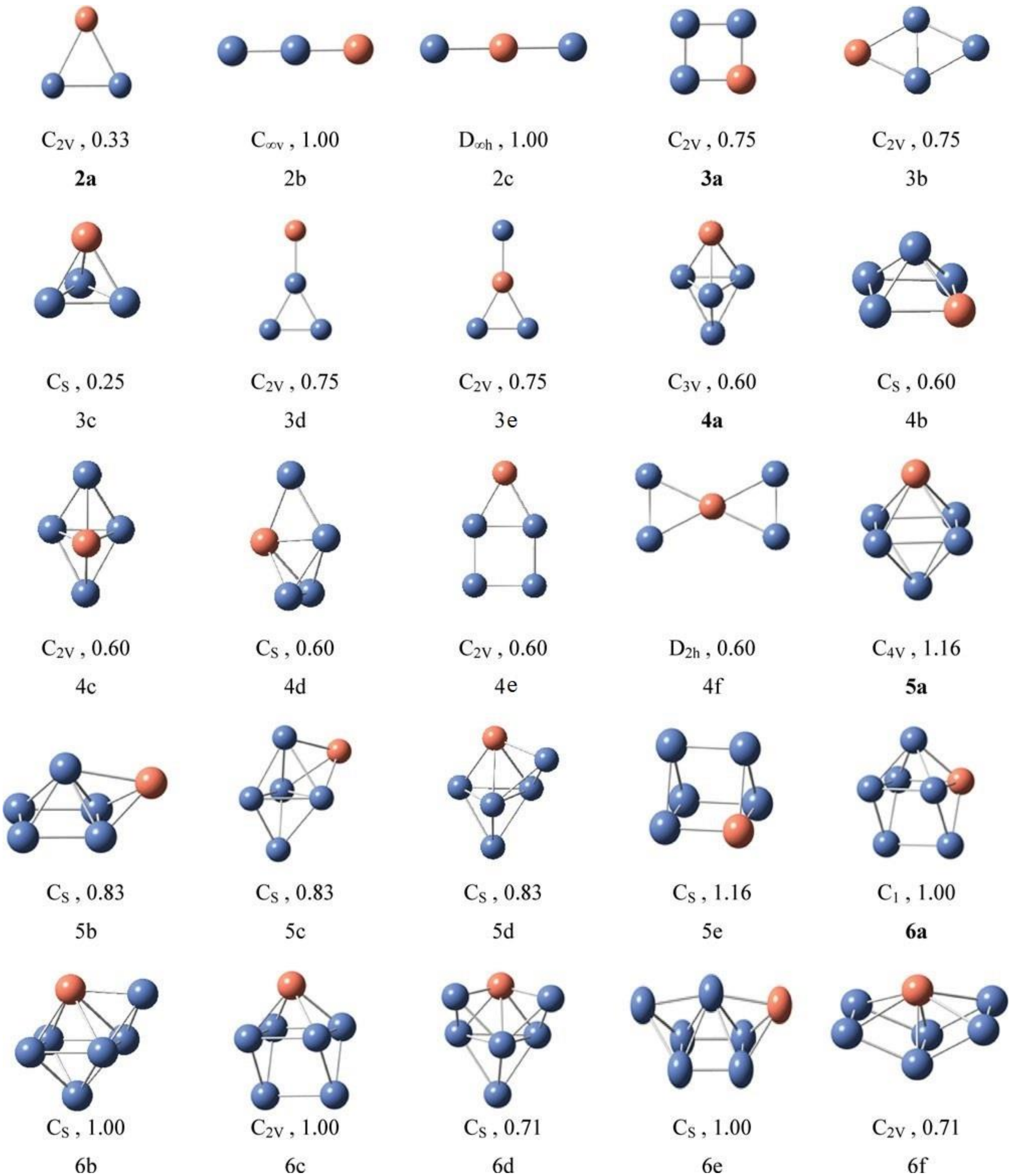


Figure 1. Les structures optimisées des clusters Ni_nCu (n = 2-6). La symétrie et le moment magnétique total (μ_β/atome) sont également donnés ci-dessous.

Pour le cluster Ni_5Cu, la configuration la plus stable est un octaèdre avec une symétrie C_{4V} (5a), ou l'atome de cuivre a été placé au sommet de l'octaèdre. L'état électronique de l'état fondamental correspond à un octet ($^8B_1$). La configuration 5b est une pyramide coiffée avec une symétrie Cs. Le sommet de la pyramide à basse carrée est occupé par l'atome de nickel. Cette configuration est moins stable que l'état fondamental de 0.07 eV. La troisième géométrie obtenue est une bipyramide coiffée à base triangulaire (5c) avec une symétrie C_S. La géométrie de l'isomère 5d est similaire à celle de pyramide à base triangulaire (5c), sauf que l'atome de cuivre est situé au sommet de la pyramide. La différence d'énergie entre les deux isomères (5c et 5d) et uniquement 0.01 eV. Une configuration prisme (5e) avec une symétrie C_S a été optimisée dans nos calculs et son énergie totale calculée a été trouvée supérieure à celle de l'état fondamental par 0.53 eV.

Dans le cas du cluster Ni_6Cu, les calculs qui ont été effectués sur différentes configurations donnent six géométries stables. La géométrie la plus stable est un prisme triangulaire (6a) avec une symétrie C_1, et l'état électronique correspond est un octet (^8A). La deuxième configuration obtenue est un octaèdre coiffé (6b) avec la même symétrie que l'état fondamental (C_S), et son énergie totale est moins stable que la configuration 6a de 3.10^{-4} eV. Par conséquent, les deux configurations (6a et 6b) sont presque dégénérées. La géométrie 6c obtenue est une géométrie similaire à la configuration la plus stable 6a (C_{2V}), sauf que l'atome de cuivre est placé au sommet de pyramide à basse carrée (figure 1). La quatrième configuration est une pyramide triangulaire bicoiffée (6d) avec la symétrie C_S. La géométrie pyramide à basse carrée coiffée (6e) avec la symétrie C_S a été aussi optimisée dans nos calculs. Les deux dernières configurations (6d et 6e) sont trouvées moins stables que la configuration 6c de 0.23 eV et 0.34 eV, respectivement. La dernière configuration obtenue pour le cluster Ni_6Cu est considérée comme une combinaison de deux configurations pyramidées à basse carrée (6f) avec une symétrie C_{2V}. Son énergie est moins stable que l'état fondamental par 0.48 eV.

Pour le cluster Ni_7Cu, la configuration la plus stable est un octaèdre bicoiffé (7a) avec une symétrie C_S. L'état électronique correspond est un octet ($^8A'$). En plus, l'atome de cuivre dans ce cas occupe le sommet de l'octaèdre (figure 2). La géométrie 7c qui a été obtenue dans nos calculs est presque identique à celle de l'état fondamental. Cette configuration présente une symétrie C_{2V}. La configuration 7b qui a été optimisée avec la même symétrie (C_S) que l'état fondamental présente une énergie qui est largement inférieure à celle de la configuration 7c par 0.08 eV. Une configuration cubique (7d) avec une symétrie C_S a été optimisée, est la différence d'énergie entre

cette géométrie et l'état fondamentale est de 0.29 eV. La structure 7e est une fusion de deux configurations pyramide à basse carrée avec une symétrie C_1. La différence d'énergie entre cette géométrie et la configuration la plus stable est de 0.98 eV.

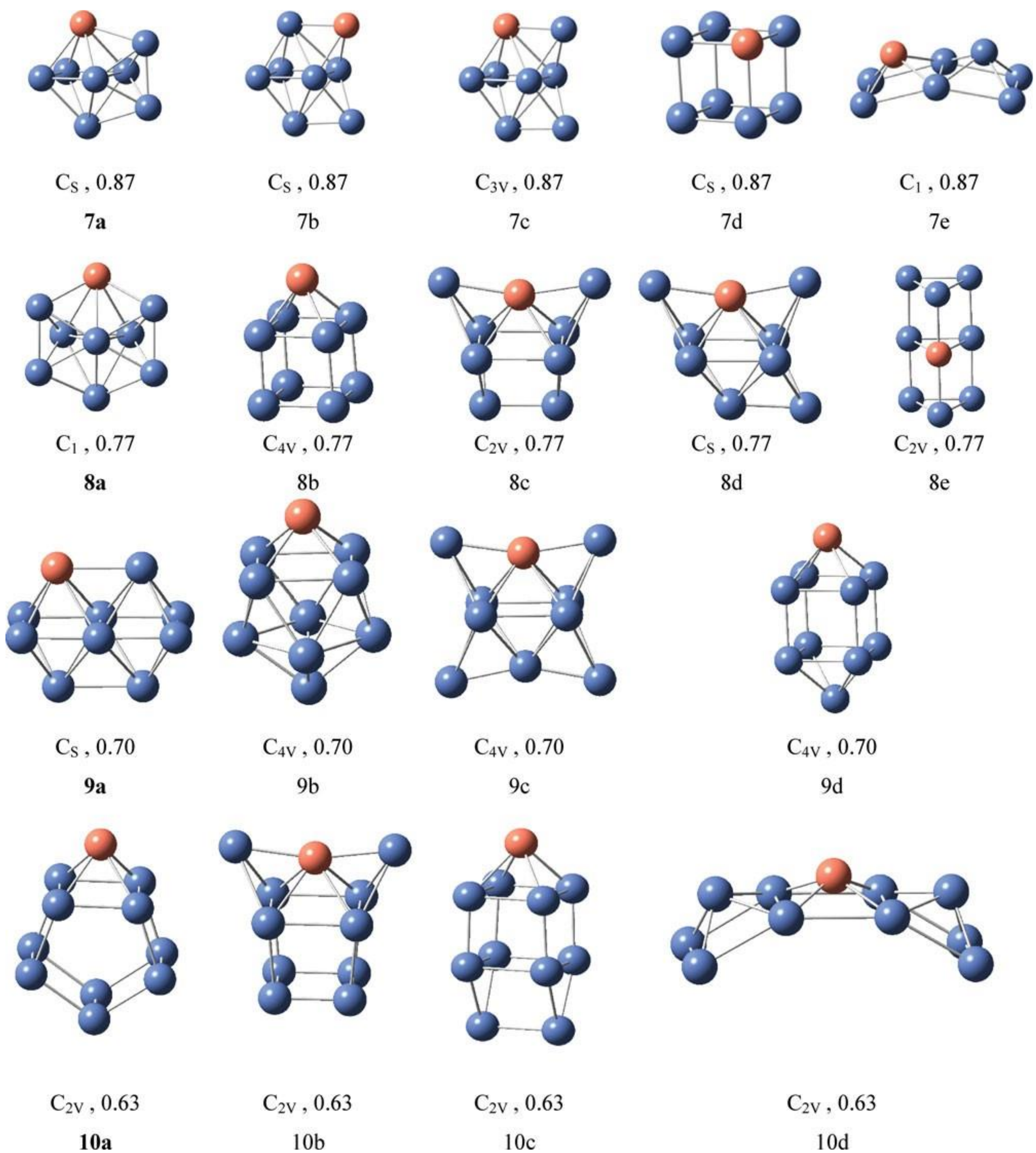


Figure 2. Les structures optimisées des clusters Ni_nCu (n = 7-10).

Cinq configurations ont été optimisées pour le cluster Ni_8Cu. L'état fondamental pour ce cluster est une bipyramide triangulaire tétra-coiffée (8a) avec une symétrie C_1. L'état électronique correspond est ^8A. La deuxième configuration optimisée est un cube coiffé (8b) avec une symétrie C_{4V}, et son énergie calculée a été trouvée supérieure à celle de l'état fondamental par 0.33 eV. La troisième configuration 8c peut être obtenue à partir de l'incorporation de deux atomes de nickel dans la configuration 6c. Sa symétrie est C_{2V}. Nous avons aussi identifié une structure d'octaèdre tri-coiffée (8d) avec une symétrie C_S. L'atome de cuivre occupe le sommet de l'octaèdre (figure 2). La différence d'énergie entre cette configuration et la géométrie 8c est de 0.01 eV. L'isomère 8e peut être considéré comme une combinaison de deux prismes avec une symétrie C_{2V}. Son énergie est supérieure à celle de la configuration fondamentale par 0.52 eV.

Pour le cluster Ni_9Cu, la configuration fondamentale que nous avons obtenue est une fusion de deux octaèdres (9a) avec une symétrie C_S. Son état électronique est $^8A'$. La seconde géométrie (9b) est une combinaison de deux géométries pyramide à basse carrée avec une symétrie C_{4V}. L'énergie totale calculée pour cette structure est supérieure à celle de l'état fondamental de 0.10 eV. La troisième géométrie optimisée est un octaèdre tétra-coiffé (9c), ou l'atome de cuivre occupe le sommet de l'octaèdre (figure 2). Sa symétrie est C_{4V}. La configuration de l'isomère 9d est un cube bicoiffé avec une symétrie C_{4V}. La différence d'énergie entre cette géométrie et la configuration précédente (9c) est 0.42 eV.

Pour le cluster $Ni_{10}Cu$, la géométrie la plus stable qui a été optimisée est un prisme pentagonal coiffé avec une symétrie C_{2V} (10a). L'état électronique correspond est $^8A_1$. La deuxième configuration (10b) peut être considérée comme une combinaison d'un cube et d'une pyramide bicoiffée à base carrée. Cette géométrie présente une symétrie C_{2V} et son état électronique est $^8B_2$. Le troisième isomère (10c) est une fusion d'un prisme et d'un cube coiffé avec une symétrie C_{2V}. La différence d'énergie entre cette configuration et la géométrie précédente (10b) est de 0.39 eV. Le dernier isomère (10d) présente une géométrie tridimensionnelle, qui peut être obtenue par combinaison de trois pyramides à base carrées. Sa symétrie est C_{2V}. L'énergie totale de cette géométrie a été trouvée supérieure à celle de l'état fondamental par 1.38 eV.

II.4. Les stabilités relatives des clusters Ni_nCu

Dans le but d'étudier la stabilité des clusters Ni_nCu, nous avons effectué des calculs concernant les grandeurs physiques suivants :

$$E_b\,(Ni_nCu) = [n\,E\,(Ni) + E\,(Cu) - E(Ni_nCu)]\,/\,(n + 1)$$

$$\Delta^2E\,(Ni_nCu) = E\,(Ni_{n+1}Cu) + E\,(Ni_{n-1}Cu) - 2E\,(Ni_nCu)$$

$$\Delta E_f\,(Ni_nCu) = E\,(Ni_{n-1}Cu) + E\,(Ni) - E\,(Ni_nCu)$$

Où E (Ni_nCu), E ($Ni_{n+1}Cu$) et E ($Ni_{n-1}Cu$) sont respectivement les énergies des clusters Ni_nCu, $Ni_{n+1}Cu$ et Ni_{n-1} Cu. E (Ni) et E (Cu) représentent les énergies totales des atomes de nickel et de cuivre, respectivement.

L'énergie de liaison par atome (E_b), l'énergie de fragmentation (ΔE_f) et la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) des configurations les plus stables des clusters Ni_nCu (n = 2-10) sont présentées sur les figures 3-5. D'après la figure 3, on constate que l'énergie de liaison par atome augmente de façon monotone avec l'augmentation de la taille des clusters (n). Cela indique que les clusters Ni_nCu sont capables d'emmagasiner considérablement plus d'énergie pendant le processus de croissance.

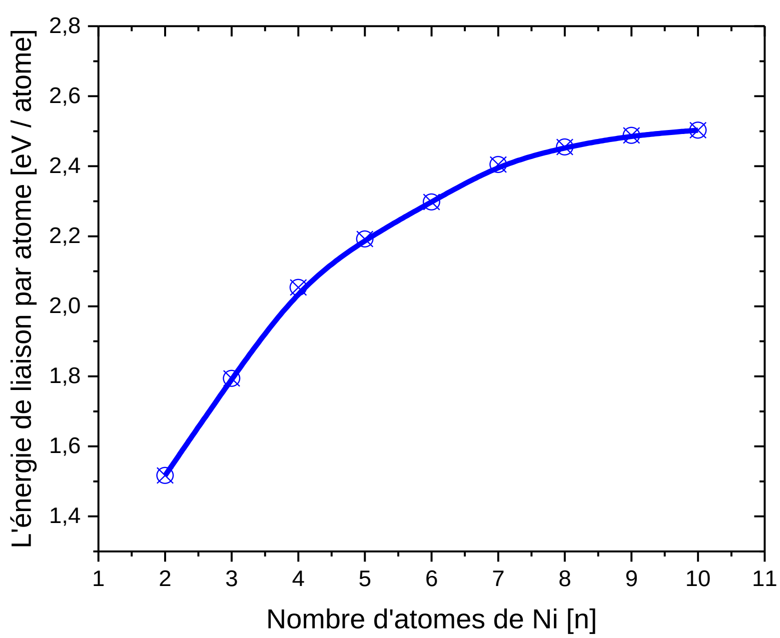


Figure 3. Variation de l'énergie de liaison en fonction de la taille des clusters Ni_nCu.

Nous avons aussi calculé la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) pour les clusters Ni_nCu étudiés ici. Cette quantité (Δ^2E) sensible qui reflète la stabilité des nanoclusters Ni_nCu, et peut être corrélée bien avec les abondances relatives estimées à partir des expériences de spectrométrie de masse. Δ^2E en fonction de la taille du cluster est présentée sur la figure 4. Cette figure montre deux valeurs maximales de Δ^2E qui ont été obtenues pour n = 4 et 7 ; ceci indique la grande stabilité des deux clusters, en les comparants avec les autres clusters. Ainsi, les deux clusters devraient avoir des abondances relativement importantes dans l'analyse par spectrométrie de masse.

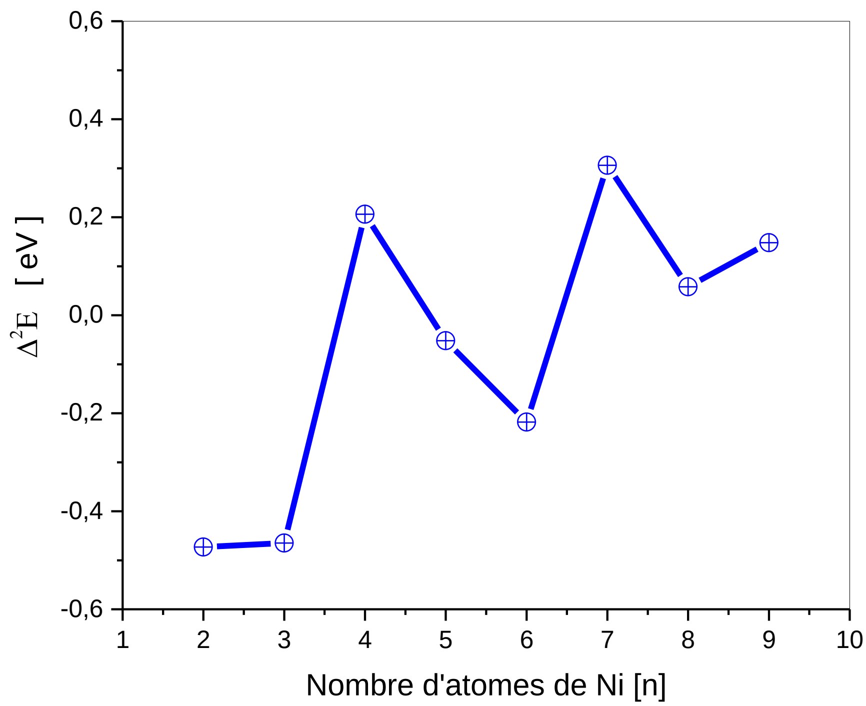


Figure 4. Variation de Δ^2E en fonction de la taille des clusters Ni_nCu.

De plus, la stabilité des clusters Ni_nCu a été aussi étudiée en examinant l'énergie de fragmentation (ΔE_f) en fonction de la taille des clusters (n). Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 5. On observe la même évolution de ΔE_f avec le nombre d'atomes de nickel que Δ^2E. Deux maximums qui se manifestent à n = 4 (Ni_4Cu) et n = 7 (Ni_7Cu) ; ceci reflète que ces deux clusters sont plus stables que d'autres clusters. En d'autres termes, les deux clusters (Ni_4Cu et Ni_7Cu) sont

moins réactifs que les autres clusters. Ce résultat confirme les conclusions obtenues précédemment pour Δ^2E.

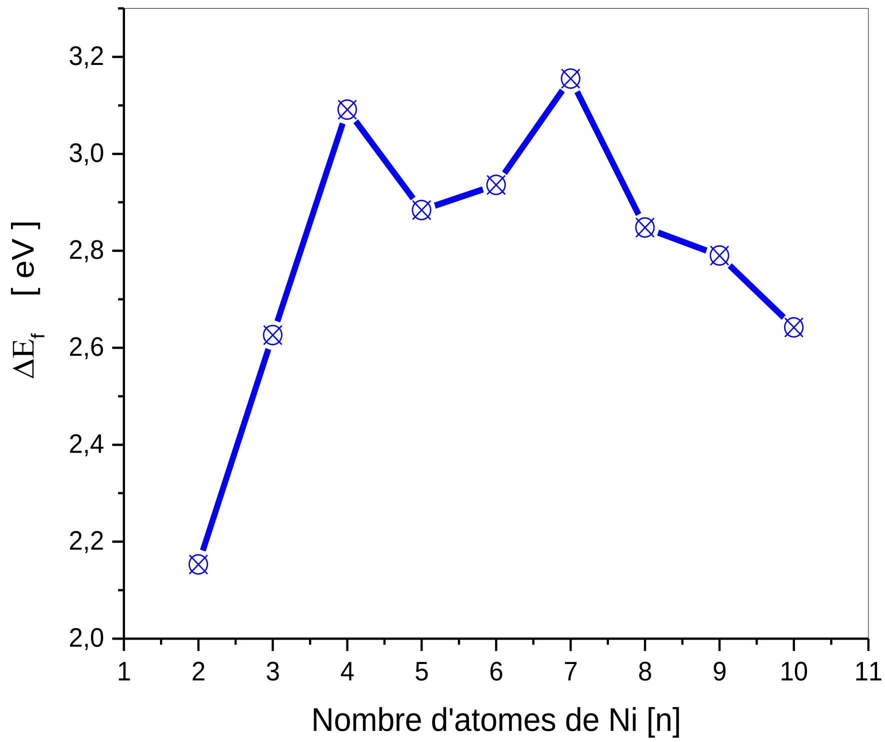


Figure 5. Variation de l'énergie de fragmentation en fonction de la taille des clusters Ni_nCu.

II.5. Propriétés électroniques des clusters Ni_nCu

En science des clusters, l'écart énergétique entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) est un critère important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. Une valeur faible de E_g indique une grande réactivité chimique et une valeur élevée de l'énergie de E_g implique une grande stabilité. Les calculs de l'écart énergétique HOMO-LUMO (E_g) pour les clusters les plus stables sont regroupés dans le tableau 3.

Table 3. L'énergie de gap (E_g), le moment magnétique par atome (μ_T), l'énergie d'ionisation verticale (EIV) et l'affinité électronique verticale (AEV) pour les structures les plus stables des clusters Ni_nCu.

Cluster	E_g (eV)		EIV (eV)	AEV (eV)	μ_T (μ_B/atome)
	α (Spin majeur)	β (Spin mineur)			
Ni_2Cu	0.678 (0.936) [a]	0.116	6.110	0.756	0.33
Ni_3Cu	0.939 (0.191)	0.199	6.539	1.275	0.75
Ni_4Cu	0.674 (0.728)	0.422	6.078	1.386	0.60
Ni_5Cu	2.265 (2.319)	0.378	6.809	1.586	1.16
Ni_6Cu	1.536 (1.979)	0.327	6.525	1.683	1.00
Ni_7Cu	1.464 (1.451)	0.323	6.211	1.706	0.87
Ni_8Cu	1.039 (0.997)	0.119	5.962	1.695	0.77
Ni_9Cu	0.659 (0.669)	0.127	5.862	1.801	0.70
$Ni_{10}Cu$	1.056 (1.081)	0.095	5.715	1.832	0.63

[a] L'énergie de gap (E_g) pour les configurations les plus stables des clusters Ni_{n+1}.

Le tableau montre que les valeurs calculées de l'écart énergétique HOMO-LUMO (E_g) pour les clusters Ni_nCu varient entre 0.659 et 2.265 eV (spin majeur), ce qui indique que ces clusters binaires présentent des propriétés des semi-conducteurs. Par contre, pour les clusters de faible énergie de gap (spin mineur, $E_g \leq 0.200$ eV), on peut observer un comportement métallique pour ces clusters. Donc, ces clusters Ni_nCu peuvent être utilisés comme nanocatalyseurs efficaces pour de nombreuses réactions catalytiques importantes. Par exemple, le comportement métallique de ces clusters peut jouer un rôle majeur dans l'adaptation des nanocatalyseurs pour les réactions d'hydrogénation des composés aromatiques **[**23,52-53**]**. Aussi, les clusters Ni_nCu peuvent être utilisés avec succès comme catalyseurs pour la production d'hydrogène par vaporeformage de l'éthanol **[**54,55**]**. La valeur maximale calculée de l'écart énergétique HOMO-LUMO (E_g) est d'environ 2.265 eV, qui a été obtenu pour le cluster Ni_5Cu. Ce qui suggère que le cluster Ni_5Cu est plus stable que les autres clusters. On a également constaté dans cette étude que l'écart énergétique HOMO-LUMO (E_g) des clusters Ni_nCu sont plus petit que ceux de Ni_{n+1} clusters (voir tableau 3) à l'exception des clusters Ni_nCu (n = 3, 7 et 8). Ce résultat indique que le dopage des clusters monométalliques par l'atome de cuivre améliore la réactivité chimique des clusters Ni_nCu, à l'exception de certains isomères avec n = 3, 7 et 8.

L'énergie d'ionisation (EI) et l'affinité électronique (AE) pour les configurations les plus stables des clusters Ni_nCu ont été aussi calculées, et les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau 3. Ces deux quantités sont utilisées comme propriétés importantes pour étudier la modification de la structure électronique en fonction de la taille des clusters. Les valeurs calculées de EI varient de 5.715 à 6.810 eV, et les valeurs de AE sont entre 0.759 et 1.832 eV. En plus, les valeurs de EI sont beaucoup plus élevées que celles de AE (voir tableau 3), ce qui implique que les clusters Ni_nCu peuvent facilement gagner des électrons.

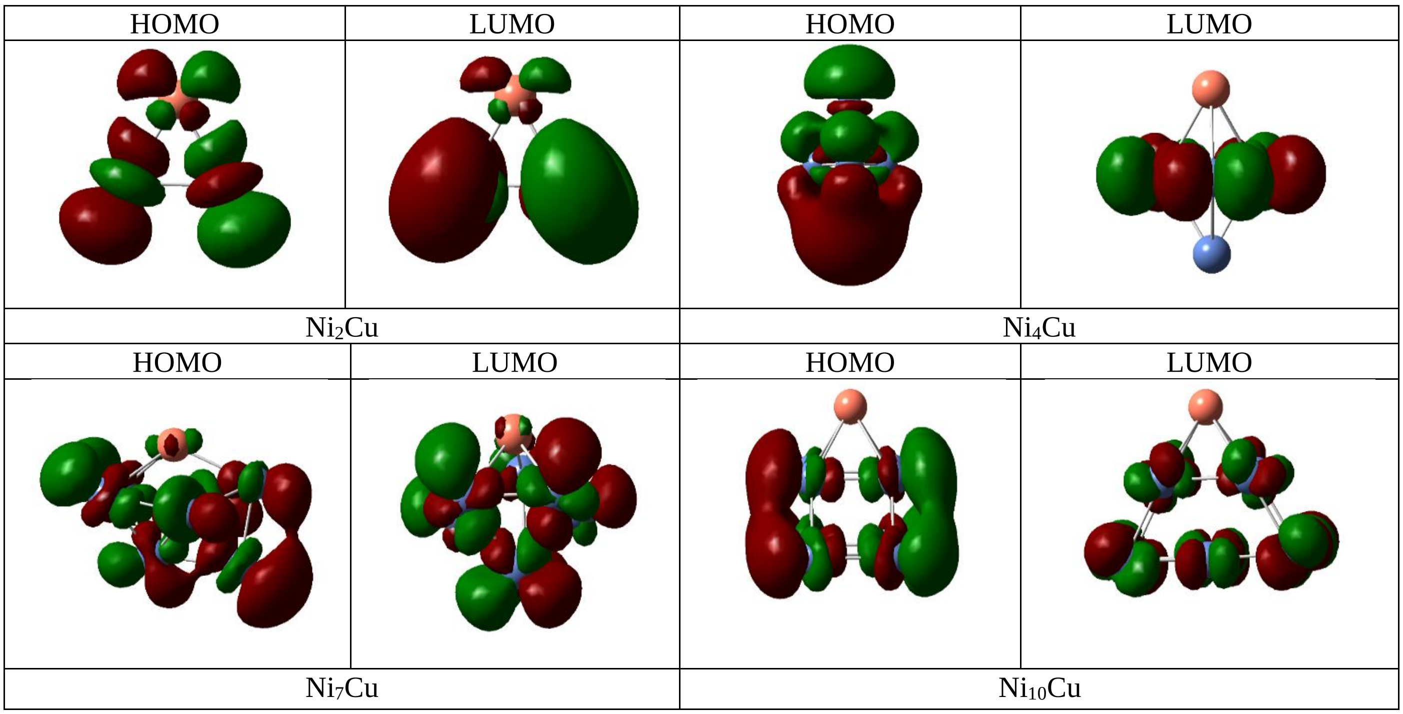


Figure 6. Les orbitales HOMO et LUMO des clusters Ni_nCu (n = 2, 4, 7 et 10).

Les orbitales HOMO et LUMO des clusters Ni_nCu ont été calculés et les résultats (pour certains clusters Ni_nCu représentatifs) sont représentés sur la figure 6. À partir de cette figure, on peut remarquer que les orbitales HOMO et LUMO sont principalement localisés sur les atomes de nickel, alors qu'il existe une certaine répartition autour de l'atome de Cu. De plus, une analyse approfondie sur les orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) montre également que les états HOMO et LUMO sont constitués principalement par les orbitales s et d des atomes de nickel et l'orbitale s de l'atome de Cu.

II.6. Propriétés magnétiques des clusters Ni_nCu

Les nanoclusters de nickel font l'objet de recherches en raison de leurs propriétés électroniques intéressantes. Les études montrent aussi ces clusters présentent un magnétisme important par rapport aux solides massifs. Il est donc intéressant d'étudier les propriétés magnétiques de ces clusters. L'influence de la taille et de la géométrie sur le magnétisme de ces clusters a été aussi étudiée. Par conséquent, les moments magnétiques des clusters Ni_nCu les plus stables ont été calculés et les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 7 et dans le tableau 3.

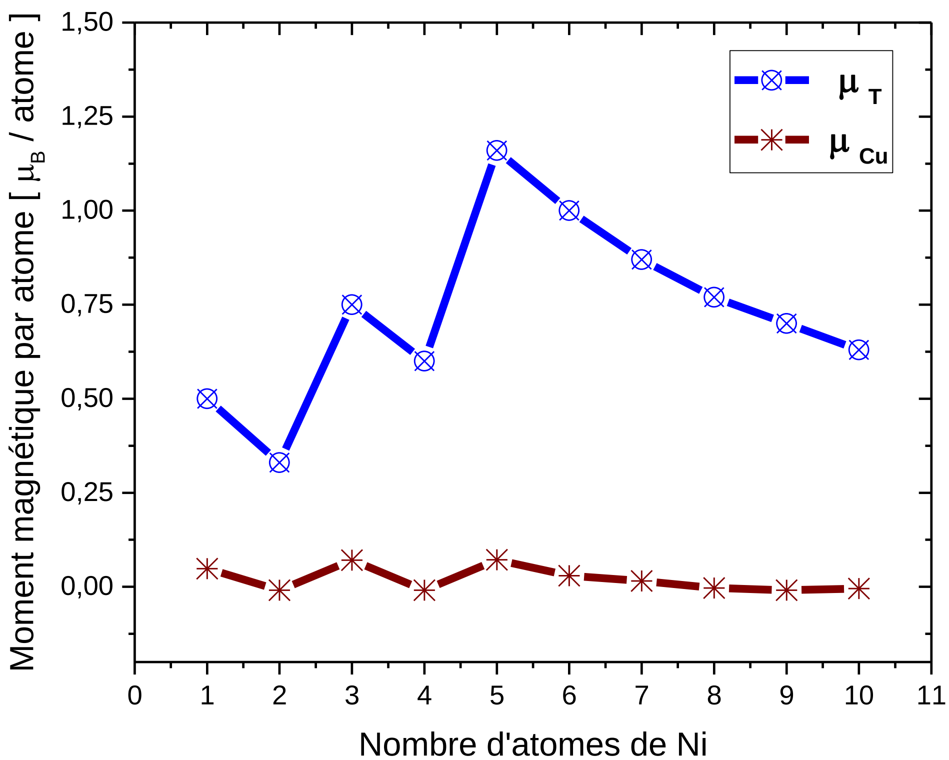


Figure 7. Variation du moment magnétique (μ_T) et du moment magnétique local sur l'atome de cuivre (μ_{Cu}) en fonction de la taille des clusters Ni_nCu.

Pour les clusters Ni_nCu, le moment magnétique a été trouvé dans l'intervalle de 0.33 à 1.16 μ_B/atome. Le moment magnétique (μ_T) maximal a été obtenu pour le cluster Ni_5Cu (1.16 μ_B/atome). En même temps, on peut remarquer en se basant sur ces résultats que le moment magnétique des clusters dépend fortement de leurs tailles et géométries. Par exemple, pour le cluster Ni_3Cu, la configuration tétraèdre (3c) possède un moment magnétique de 0.25 μ_B/atome,

tandis que la configuration carrée (3a) présente un moment magnétique de 0.75 μ_B/atome. En outre, on peut observer à partir de la figure 7 que la contribution de l'atome de Cu au moment magnétique total des clusters Ni_nCu est très faible. Par exemple, la contribution de l'atome de Cu au moment magnétique total dans les clusters Ni_3Cu n'est que de 7 %. Pour mieux comprendre les propriétés magnétiques des clusters binaires étudiés, on a également calculé la densité de spin des clusters et les résultats obtenus sont représentés sur la figure 8.

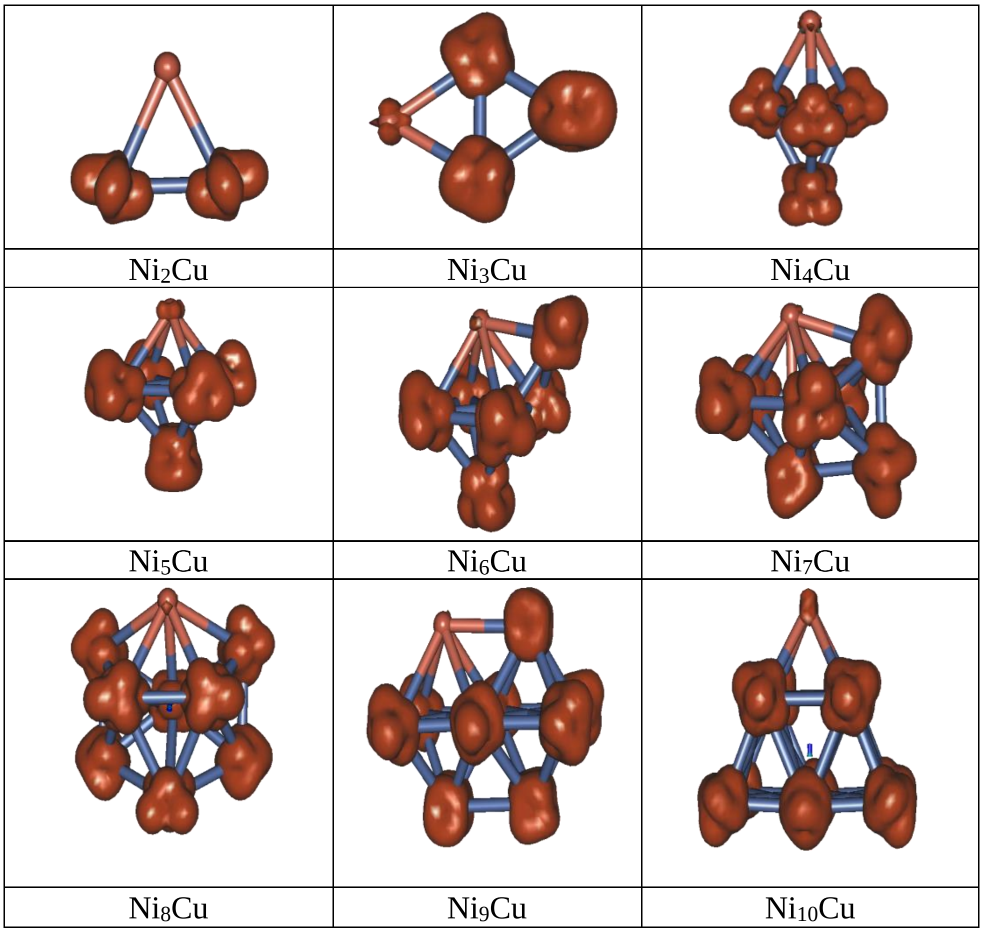


Figure 8. Les densités de spin des clusters Ni_nCu.

En se basant sur les résultats de la densité de spin des clusters Ni_nCu (voir figure 8), on peut dire que les moments magnétiques de ces clusters sont principalement localisés sur les atomes de nickel, alors que la contribution de l'atome de cuivre au moment magnétique total des clusters est presque négligeable. Ceci est cohérent avec les résultats précédents (voir la figure 7).

En outre, pour mieux comprendre l'origine du magnétisme dans les clusters Ni_nCu, nous avons calculé et examiné les densités d'états partielles dont le but de connaitre les états s, p, et d des

atomes contribuant aux moments magnétiques des clusters Ni_nCu. Les contributions des états s, p et d pour les clusters Ni_nCu (n = 2, 4, 7 et 9) entre (– 8 et 2 eV) comme des cas représentatifs sont illustrées dans la figure 9. Le niveau de Fermi (E_F) est présenté comme une ligne verticale pointillée.

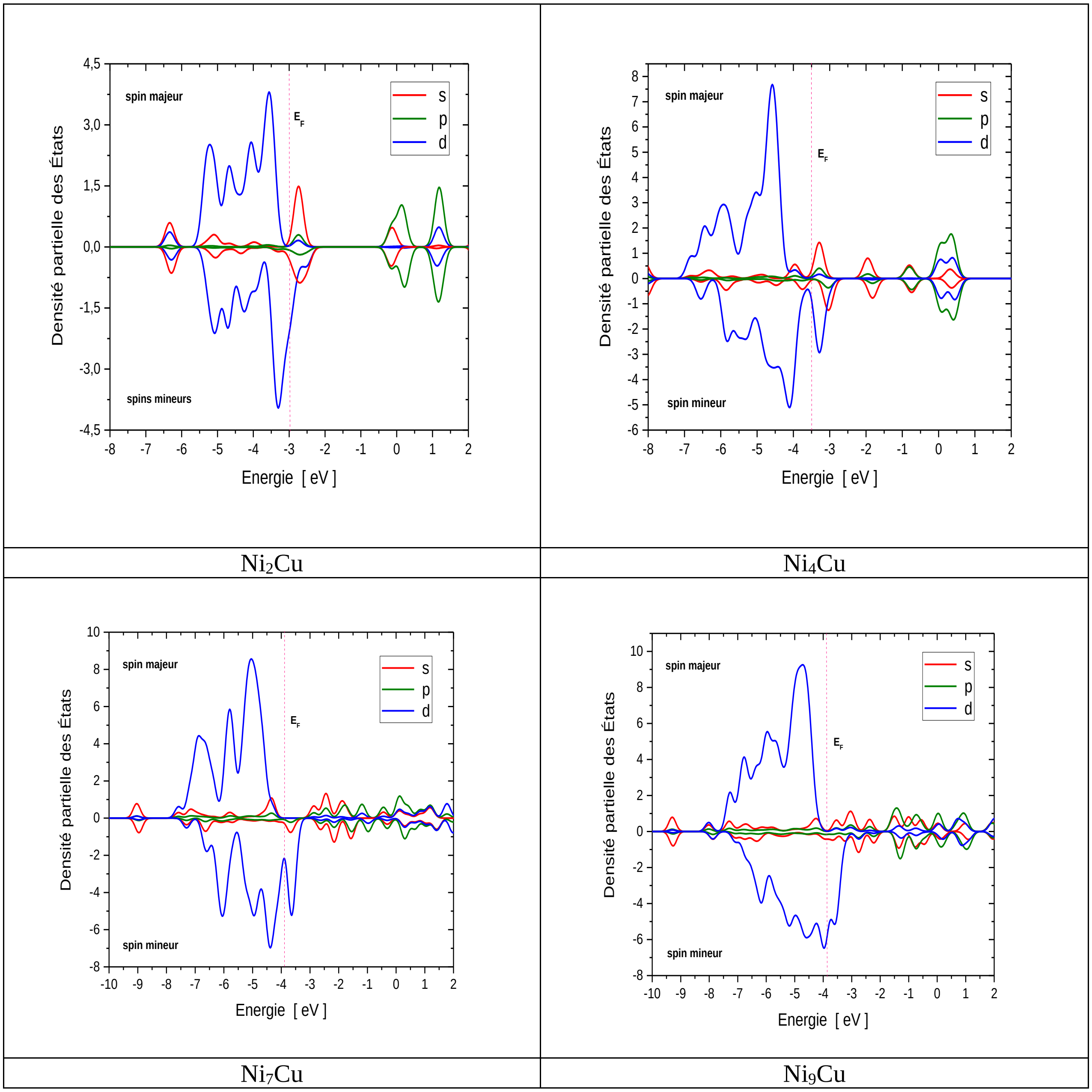


Figure 9. La densité d'états partielle (PDOS) pour les clusters Ni_nCu (n = 2, 4, 7 et 9).

À partir de cette figure, il est clair que les courbes présentent un décalage entre les spins majeurs (α) et les spins mineurs (β), provoquant une polarisation, qui peut induire un moment magnétique porte par les atomes de cluster. Près du niveau de Fermi, on peut remarquer aussi que les densités d'états totales sont principalement originaires des contributions des électrons de l'état 3d des atomes de nickel. La contribution de l'état s au moment magnétique de cluster est faible, tandis que la contribution de l'état p est presque négligeable. En conclusion, les résultats obtenus montrent que les électrons 3d des atomes de nickel dans le cluster jouent un rôle important dans le magnétisme des clusters binaires.

II.7. Conclusions

Dans cette étude, les propriétés électroniques et magnétiques des petits clusters Ni_nCu (n = 2-10) sont étudiées en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la méthode BLYP. La stabilité des clusters a été également étudiée par la même méthode en termes Δ^2E, ΔE_f et l'écart énergétique HOMO-LUMO (E_g). Les résultats obtenus montrent que les clusters Ni_4Cu, Ni_5Cu et Ni_7Cu sont plus stables que les autres clusters. Les écarts énergétiques HOMO-LUMO (E_g) pour les clusters Ni_nCu ont été calculés, et les valeurs obtenues varient entre 0.095 et 0.421 eV. Ceci indique un comportement presque métallique pour ces clusters. Par conséquent, ces clusters devraient avoir une activité catalytique élevée dans les réactions hétérogènes. En particulier, ils peuvent être utilisés comme catalyseurs efficaces pour les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. Un écart énergétique HOMO-LUMO plus élevé a été obtenu pour le cluster Ni_5Cu (2.265 eV), ce qui suggère une grande stabilité chimique. Les deux grandeurs EI et AE des clusters ont été aussi calculés, et les résultats montrent que les valeurs EI sont beaucoup plus grandes que les valeurs AE, ce qui indique que ces clusters peuvent plus facilement gagner des électrons. Les calculs de magnétisme montrent que les moments magnétiques des clusters Ni_nCu varient dans l'intervalle de 0.33 à 1.16 μ_B/atome. La géométrie des clusters a une forte influence sur le moment magnétique total dans les clusters binaires. En plus, les résultats montrent également que le moment magnétique est localisé sur les atomes de nickel dans les clusters, tandis que la contribution de l'atome de Cu au moment magnétique du cluster est presque négligeable. L'analyse approfondie des densités d'états totales (DOS) et partielles (PDOS) des clusters Ni_nCu près du niveau de Fermi montre que les densités d'états totales sont principalement originaires des contributions des électrons 3d des atomes de nickel, et

la contribution des états s et p sont presque négligeable. En conclusion, les résultats obtenus montrent que les électrons 3d des atomes de nickel dans le cluster jouent un rôle important dans le magnétisme des clusters binaires.

Références

[1] A.J. Cox, J.G. Louderback, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 923-926.

[2] B. Palpant, B. Prevel, J. Lerme, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J.L. Vialle, M. Broyer, Phys. Rev. B 57 (1998) 1963-1970.

[3] M.G. Bawendi, W.L. Wilson, L. Rothberg, P.J. Carroll, T.M. Jedju, M.L. Steigerwald, L.E. Brus, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1623-1626.

[4] A. Soltani, A. Boudjahem, Comput. Theor. Chem. 1047 (2014) 6-14.

[5] A.J. Cox, J.G. Louderback, S. E. Apsel, L.A. Bloomfield, Phys. Rev. B 49 (1994) 12295-12298.

[6] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, Mol. Phys. 112 (2014) 1789-1798.

[7] L. Dong, R. Reddy, S. Gari, Z. Li, M. Craig, S. Hou, Carbon. 48 (2010) 781-787.

[8] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 303-308.

[9] J. Wang, X. B. Zhang, Z. L. Wang, L. M. Wang, Y. Zhang, Energy. Environ. Sci. 5 (2012) 6885-6588.

[10] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M. Bettahar, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 500-506.

[11] R. Brayner, G. Viau, F. B. Verduraz, J. Mol. Catal. A 182 (2002) 227-238.

[12] N. Mahata, A.F. Cunha, J.J.M. Orfao, J.L. Figueiredo, Appl. Catal. A 351 (2008) 204-209.

[13] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, Transit. Metal. Chem. 36 (2011) 163-169.

[14] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, Catal. Lett. 97 (2004) 177-183.

[15] S. Wang, G.Q. Lu, Appl. Catal. A 169 (1998) 271-280.

[16] A. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, M. Bettahar, J. Catal. 221 (2004) 325-334.

[17] S. Vukojevic, O. Trapp, J.D. Grunwaldt, C. Kiener, F. Schuth, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005) 7978-7981.

[18] R. Van den Berg, J. Zecevic, J. Sehested, S. Helveg, P. Jongh, K. Jong, Catal. Today 272 (2016) 87-93.

[19] H. Ham, J. Kim, S.J. Gho, J.-H. Choi, D.J. Moon, J.W. Bae, ACS Catal. 6 (2016) 5629-5640.

[20] Y. Du, J. Su, W. Luo, G. Cheng, ACS Appl. Mater. Interface. 7 (2015) 1031-1034.

[21] T. Mokrane, A. Boudjahem, M. Bettahar, RSC Adv. 6 (2016) 59858-59864.

[22] C. Singh, A. Goyal, S. Singhal, Nanoscale 6 (2014) 7959-7970.

[23] A. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M. Bettahar, J. Nanosci. Nanotechnol. 9 (2009) 3546-3554.

[24] S.A. Nikolaev, V.V. Smirnov, A.Y. Vasilkov, V.L. Podshibikhin, Kinetics Catal. 51 (2010) 375-379.

[25] N.V. Parizotto, K.O. Rocha, S. Damyanova, F.B. Passos, D. Zanchet, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, Appl. Catal. A 330 (2007) 12-22.

[26] B. Wang, H. Han, Z. Xie, J. Mol. Struct. 1062 (2014) 174-178.

[27] J.Q. Wen, Z.Y. Jiang, J.Q. Li, L.K. Cao, S.Y. Chu, Int. J. Quantum Chem. 110 (2010) 1368-1375.

[28] M. Harb, F. Rabilloud, D. Simon, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 7726-7731.

[29] V. Shewale, M. Deshpande, Comput. Theor. Chem. 984 (2012) 128-136.

[30] N.S. Venkataramanan, R. Sahara, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, J. Phys. Chem. A 114 (2010) 5049-5057.

[31] N.K. Das, T. Shoji, J. Phys. Chem. C 116 (2012) 13353-13367.

[32] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D.J. Fox, Gaussian 09, Revision B.01 (Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2010).

[33] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys. 7 (2005) 3297-3305.

[34] A. Schafer, H. Horn, R. Ahlrichs, J. Chem. Phys. 97 (1992) 2571-2577.

[35] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1988) 3098-3100.

[36] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785-789.

[37] A. Soltani, A. Boudjahem, M. Bettahar, Int. J. Quantum Chem. 116 (2016) 346-356.

[38] A. Deka, R.C. Deka, J. Mol. Struc. 870 (2008) 83-93.

[39] F. Y. Tian, Q. Jiang, Y. X. Wang, Phys. Rev. A 77 (2008) 013202.

[40] J.C. Pinegar, J.D. Langenberg, C.A. Arrington, E.M. Spain, M.D. Morse, J. Chem. Phys. 102 (1995) 666-674.

[41] M. Moskovits, J.E. Hulse, J. Chem. Phys. 66 (1977) 3988-3994.

[42] J. Ho, M.L. Polak, K.M. Ervin, W.C. Lineberger, J. Chem. Phys. 99 (1993) 8542-8551.

[43] R.S. Ram, C.N. Jarman, P.F. Bernath, J. Mol. Spectrosc. 156 (1992) 468-486.

[44] V.A. Spasov, T.H. Lee, K.M. Ervin, J. Chem. Phys. 112 (2000) 1713-1720.

[45] B.V. Reddy, S.K. Nayak, S.N. Khanna, B.K. Rao, P. Jena, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1748.

[46] L. Dong, B. Yin, L. Zhang, Y. Yin, Y. Zhang, Synth. Metals. 162 (2012) 119-125.

[47] J. Q. Wen, Z. Y. Jiang, J. Q. Li, L. K. Cao, S. Y. Chu, Int. J. Quantum Chem. 110 (2010) 1368-1375.

[48] P.A. Derosa, J.M. Seminario, P.B. Balbuena, J. Phys. Chem. A 105 (2001) 7917-7925.

[49] C. Massobrio, A. Pasquarello, R. Car, Chem. Phys. Lett. 238 (1995) 215-221.

[50] A. Kant, B. Strauss, S.S. Lin, J. Chem. Phys. 32 (1970) 2384.

[51] Z. Fu, M.D. Morse, J. Chem. Phys. 90 (1989) 3417-3426.

[52] G.D. Yadav, M.R. Kharkara, Appl. Catal. A 126 (1995) 115-123.

[53] S.P. Patil, J.V. Pande, R.B. Biniwale, Int. J. Hydrog. Energy. 38 (2013) 15233-15241.

[54] A. Kumar, A. Cross, K. Manukyan, R.R. Bhosale, L.J.P. Van den Broeke, J.T. Miller, A.S. Mukasyan, E.E. Wolf, Chem. Eng. J 278 (2015) 46-54.

[55] W. Wang, Int. J. Green. Chem. 6 (2009) 92.

CHAPITRE III

Réactivité et propriétés électroniques des clusters Cu_nMn

III.1. Introduction

Les nanoclusters métalliques ont fait l'objet d'une grande attention en raison de leurs excellentes propriétés physiques et catalytiques en comparaison avec celles des matériaux massifs [1-7]. Par conséquent, ces nanoclusters métalliques sont largement utilisés dans plusieurs domaines tels que l'électronique, l'optique, la nanotechnologie et la catalyse hétérogène [2,8-12]. Par exemple, les nanoclusters de cuivre présentent une excellente réactivité et une stabilité élevée dans de nombreuses réactions catalytiques [13-15]. En plus, les clusters de cuivre préparé par la méthode conventionnelle se sont trouvés être les plus actives pour la réaction d'oxydation du CO [14]. La réactivité de ces nanoclusters a été trouvée fortement influencée par la taille et la dispersion des clusters métalliques sur la surface du catalyseur. En outre, les petits clusters de cuivre se sont trouvés beaucoup plus actifs dans cette réaction que les clusters de cuivre de grande taille. Récemment, les performances catalytiques des nanoparticules de cuivre ont également été testées dans la réaction du gaz à l'eau (water gas shift reaction) [15]. Ces nanoclusters ont montré une activité et une stabilité thermique élevées dans les conditions opératoires particulières de la réaction. Les nanoclusters de manganèse jouent aussi un rôle important dans les processus chimiques, en particulier ; il a été utilisé comme nanocatalyseur efficace pour la réduction partielle des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans des conditions réactionnelles douces [13]. Un autre aspect intéressant est leurs propriétés magnétiques, qui montrent que les nanoclusters Mn_x (x=11-99) sont superparamagnétiques à basse température (68 K) et que les moments magnétiques obtenus pour ces clusters varient entre 0.40 et 1.40 μ_B/atome [16]. Le plus grand moment magnétique a été observé pour le cluster Mn_{15} par rapport aux autres nanoclusters (μ_T = 1.40 μ_B/atome).

En dopant des nanoclusters de cuivre avec des atomes de métaux de transition, il est possible de générer de nouvelles propriétés physico-chimiques et catalytiques pour les nouveaux clusters de cuivre dopés. Généralement, l'addition d'un deuxième métal est un moyen d'améliorer les propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques des clusters bimétalliques. Le dopage des clusters de cuivre avec des atomes métalliques améliore non seulement la stabilité des nanoclusters bimétalliques, mais aussi peut modifier fortement leurs propriétés électroniques, magnétiques et catalytiques [17-20]. Par exemple, les nanoclusters bimétalliques Au-Cu ont été utilisés comme nanocatalyseurs ayant une grande activité catalytique dans la réaction d'oxydation du CO [19]. Les clusters Au-Cu sont non seulement très actifs dans cette réaction catalytique, mais aussi leur activité catalytique a été trouvé beaucoup plus élevée que celle des nanoclusters monométalliques. Des résultats identiques

ont été observés pour les clusters de ruthénium dopés avec le cuivre, qui sont utilisés comme catalyseurs dans l'hydrogénation du D-glucose [20].

De nombreuses études théoriques ont été publiées sur la stabilité et les propriétés physicochimiques des clusters de cuivre dopés avec les métaux de transition [21-24]. Par exemple, Habibpour et al [21] ont étudié la stabilité, et les propriétés électroniques et spectroscopiques (IR) des clusters Cu_xAu_y ($x + y \leq 5$), ainsi que leurs interactions avec la molécule d'oxygène. Les résultats obtenus montrent que les configurations les plus stables de ces clusters préfèrent les géométries planes, et l'oxygène s'adsorbe sous forme moléculaire sur les atomes de cuivre dans les clusters binaires Cu_xAu_y. De plus, la réactivité des clusters binaires Cu_xAu_y envers la molécule d'oxygène a été trouvé beaucoup plus grande à celle des clusters Cu_n pures. Pham et al [22] ont mené une étude systématique sur les structures d'équilibres et les propriétés magnétiques des clusters de cuivre dopés avec le chrome. Ils ont constaté que l'incorporation d'un atome de chrome améliore parfaitement la stabilité relative des clusters mixtes CuCr par rapport à celle des clusters de cuivre pur. L'analyse des propriétés magnétiques de ces clusters montre également que l'interaction entre les états 3d de chrome et les états 4s de cuivre joue un rôle crucial dans les propriétés magnétiques des clusters binaires. Récemment, les performances catalytiques des clusters $PtCu_x$ ($x = 3$-12) ont été testées dans la réaction d'oxydation préférentielle du CO (CO-PROX) en présence d'un excès d'hydrogène, à l'aide des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) [23]. Les résultats montrent que le cluster Cu_6Pt a été trouvé le nanocatalyseur le plus efficace pour la réaction ci-dessus et que l'énergie d'activation obtenus pour cette réaction est d'environ 0.54 eV. Les résultats indiquent aussi que les molécules H_2 et CO ont tendance à s'adsorber parfaitement sur l'atome de platine du cluster, tandis que la molécule O_2 peut s'adsorber sur les sites actifs (Cu) dans les clusters binaires $PtCu_x$. En utilisant la méthode BLYP/LanL2DZ, Florez et al [24] ont étudié la stabilité, les propriétés électroniques et catalytiques des clusters de cuivre dopés au Pd et au Ni, $Cu_{x-1}M$ (M = Pd et Ni) de taille x = 2-6 atomes. Ils ont obtenu que les atomes de Pd et de Ni peuvent légèrement améliorer la stabilité relative des clusters de cuivre dopés. De plus, la fonction de Fukui condensée (f_k^-) a également été examinée pour ces clusters, et les résultats montrent que la présence des atomes de Pd ou de Ni dans les clusters de cuivre pur peut fortement influencer sur la réactivité de chaque atome dans les clusters mixtes $Cu_{x-1}M$. Pour les clusters ayant un nombre pair des atomes de Cu, la réactivité a été localisée sur l'atome de Pd, tandis que la réactivité a été localisée sur l'atome de Cu pour les clusters binaires $Cu_{x-1}Ni$. La tendance inverse a été observée pour les clusters à nombre impair des atomes de Cu. Une étude théorique sur les clusters Cu_xCo_{18-x} ($0 \leq x \leq 18$) a également été

réalisée pour étudier l'effet des atomes de Co sur le magnétisme dans les clusters mixtes Cu_xCo_{18-x} [25]. Les résultats montrent que l'augmentation du nombre des atomes de cuivre dans le cluster réduit le moment magnétique des clusters binaires. De plus, la contribution des états d au moment magnétique total a été trouvée dominante, tandis que la contribution des états s et p est très faible. Les propriétés structurelles et électroniques des clusters bimétalliques AuCu ont été étudiées à l'aide de la méthode B3LYP/LanL2DZ par Wang et al [26]. Ils ont obtenu que les isomères les plus stables avaient des géométries planes et ressemblaient à des clusters d'or pur. Les résultats obtenus montrent également que les clusters Au_xCu (x = 1, 3, 5 et 7) possèdent une stabilité chimique supérieure à celle des autres clusters.

Dans ce présent travail, nous avons effectué une étude sur la stabilité, de la réactivité, des propriétés électroniques et magnétiques des clusters de cuivre dopés au Mn en utilisant la méthode TPSS/SDD. Sur la base des configurations les plus stables des clusters Cu_nMn, l'énergie de liaison (E_b), la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E), l'énergie de gap HOMO-LUMO (E_g), l'énergie d'ionisation vertical (EIV), l'affinité électronique verticale (AEV), la fonction de Fukui condensée (f_k^+) et le moment magnétique par atome (μ_T) ont été calculés et analysés. Cette étude est organisée comme suit : la première section, nous décrivons la « méthode de calcul » utilisée dans ce travail. Les résultats détaillés et des discussions sur la stabilité, la réactivité et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Cu_nMn sont ensuite présentées dans la section « Résultats et discussion ». Enfin, les conclusions sont présentées dans la section « Conclusions ».

III.2. Méthode de calcul

Dans cette étude, tous les calculs des nanoclusters Cu_nMn (n = 2-12) ont été effectués en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) qui est implémentée dans le code Gaussian 09 [27]. La méthode utilisée dans nos calculs est basée sur la fonctionnelle de type méta-GGA TPSS (Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria) [28]. La base SDD Stuttgart/Dresden a été utilisée pour décrire les atomes de Cu et Mn dans les clusters binaires Cu_nMn [29]. Cette base (SDD) a été largement adoptée pour étudier la stabilité, les propriétés électroniques et magnétiques des systèmes contenant les atomes de métaux de transition [30-32]. Afin de vérifier la fiabilité de ce schéma de calcul (TPSS/SDD) utilisée dans notre étude, nous avons calculé les propriétés des clusters Cu_2 et Mn_2. Les résultats théoriques obtenus par la méthode TPSS/SDD (longueur de liaison, fréquence de vibration et l'énergie de liaison par atome) ainsi que les valeurs expérimentales disponibles sont rapportées dans le tableau 1.

Tableau 1. La longueur de liaison (R_e), la fréquence de vibration (ω) et l'énergie de liaison (E_b) pour les dimères Cu_2 et Mn_2.

	R_e (Å)	ω (cm^{-1})	E_b (eV/atom)
Cu_2			
This work	**2.217**	**277.1**	**1.045**
Experiment	2.219 [a]	266.46 [a]	1.04 [b]
Theory	2.27 [c], 2.25 [d]	244 [c], 260 [d]	0.995 [c], 0.965 [d]
	2.227 [e]	267 [e]	0.975 [e]
Mn_2			
This work	**2.617**	**205.4**	**0.274**
Experiment	3.4 [f]	-	0.22 ± 0.15 [f]
Theory	.2.58 [g], 2.6 [h]	-	0.52 [g], 0.49 [h]

Pour le cluster Cu_2, la longueur de liaison (2.217 Å), la fréquence de vibration (277.1 cm^{-1}) et l'énergie de liaison (1.045 eV / atome) qui ont été calculées sont en accord avec les valeurs expérimentales (R = 2,219 Å, ω = 266,46 cm^{-1} et E_b = 1,04 eV/atome) [33,34]. De plus, nos résultats sont non seulement en accord avec les données expérimentales, mais également en bon accord avec les résultats théoriques précédents [35-37]. Par exemple, Gutsev et al [35] ont prédit une longueur et une énergie de liaison de 2.27 Å et 0.995 eV/atome, respectivement, en utilisant l'approximation du gradient généralisée (GGA). Jaque et al [36] ont rapporté une longueur de 2.25 Å et une énergie de liaison de 0.965 eV/atome, en utilisant la fonctionnelle B3PW91/LANL2DZ. Poater et al [37] ont effectué des calculs DFT sur des nanoclusters Cu_nCO (n= 1-9) afin d'étudier les configurations d'équilibres des clusters et leur réactivité à l'aide des indices and descripteurs de réactivité. Ils ont constaté que la distance et l'énergie de liaison de Cu_2 étaient respectivement de 2.227 Å et 0.975 eV/atome. Pour le cluster Mn_2, nos calculs prédisent une multiplicité de spin de 11 ($^{11}\sum_u$) comme état fondamental du cluster Mn_2, ce qui est cohérent avec d'autres travaux théoriques [38,39]. De plus, l'énergie de liaison calculée par atome de Mn_2 est de 0.274 eV/atome. Cette valeur obtenue est très proche de la valeur expérimentale (0.22 ± 0,15 eV / atome) [40]. L'énergie de liaison par atome prédit par Ganguly et al [38] et Bobadova-Parvanova et al [39] sont respectivement 0.52 et 0.49 eV/atome. Les valeurs obtenues par ces auteurs sont légèrement inférieures à la valeur expérimentale. Dans notre étude, la longueur de liaison calculée Mn-

Mn est de 2.617 Å, qui est légèrement inférieure à celle de la valeur expérimentale (3.40 Å) [40]. Les valeurs calculées (longueur de la liaison de Mn_2) par Ganguly et al et Bobadova-Parvanova et al sont 2.58 Å et de 2.60 Å, respectivement. Ces résultats sont presque identiques à notre résultat théorique. En général, on peut constater que les résultats obtenus sur la base de la fonctionnelle méta-GGA TPSS et la base SDD sont en bon accord avec les données expérimentales. Nous espérons donc que la méthode TPSS/SDD fournira un moyen efficace d'étudier la stabilité, la réactivité et les propriétés électroniques et magnétiques des nanoclusters binaires Cu_nMn.

Afin de déterminer les configurations les plus stables de nanoclusters Cu_nMn, de nombreuses géométries initiales possibles, comprenant des différentes structures (1D, 2D et 3D) avec différente multiplicité de spin, ont été construites de trois façons : (1) en plaçant l'atome de Mn sur chaque site possible des clusters Cu_n et en substituant un atome de Cu dans $Cu_{n+}1$ par l'atome de Mn. (2) en testant toutes les géométries possibles rapportées dans les travaux théoriques précédents [4,41-47]. (3) en construisant de nouvelles configurations avec des symétries appropriées.

Il a été observé que le nombre de géométries initiales possibles augmente rapidement avec l'augmentation de la taille des clusters. Par exemple, dans le cas du cluster Cu_4Mn, 19 isomères ont été pris en compte, tandis que le nombre d'isomères augmente à 37 pour le cluster Cu_7Mn. De plus, toutes les configurations optimisées dans cette étude montrent que les fréquences de vibration calculées sont positives (sans mode imaginaire).

III.3. Géométries des clusters Cu_nMn

Dans nos calculs, les configurations optimisées pour les clusters Cu_nMn (n=2-12) sont illustrées sur les figures 1 et 2. La multiplicité (M), la symétrie (PG), la fréquence maximale (ω_{max}), l'énergie relative (ΔE), l'énergie de liaison (E_b), la distance moyenne Mn-Cu (R_{Mn-Cu}), et le moment dipolaire (β_T) sont reportés dans le tableau 2.

Les configurations optimisées pour les clusters Cu_nMn sont notés comme étant na, nb, nc, nd, ne et nf, où n représente le nombre des atomes de Cu dans les clusters binaires Cu_nMn. Nous avons présenté la configuration la plus stable des clusters Cu_nMn par na.

Pour le dimère CuMn, les résultats obtenus montrent que l'état électronique fondamentale est un septuplé ($^7\Sigma$), et la longueur de la liaison est de 2.381 Å, ce qui une valeur intermédiaire entre la longueur de liaison Mn-Mn (2.617 Å) et celle de Cu-Cu (2.217 Å). La valeur de l'énergie de liaison pour de ce dimère est de 0.762 eV/atome. Nos calculs montrent aussi pour ce dimère un moment magnétique de 3 μ_B/atome. Nos recherches n'ont pas abouti à obtenir des résultats expérimentaux afin d'établir une comparaison.

Tableau 2. La multiplicité (M), la symétrie (PG), l'énergie relative (ΔE), l'énergie de liaison (E_b), la fréquence de vibration (ω_{max}), la longueur de liaison moyenne (R_{Cu-Mn}) et le moment dipolaire (β_T) des clusters Cu_nMn.

Isomère	M	PG	ΔE (eV)	E_b (eV/atome)	ω_{max} (cm^{-1})	R_{Cu-Mn} (Å)	β_T (Debye)
2a	**6**	**D_∞**	**0**	**1.216**	**296.8**	**2.361**	**0.0**
2b	6	C_{2V}	0.39	1.085	243.2	2.474	0.427
2c	6	C_∞	0.49	1.052	276.5	2.383	3.260
3a	**7**	**C_{2V}**	**0**	**1.440**	**245.7**	**2.493**	**0.631**
3b	5	C_{2V}	0.46	1.326	297.7	2.422	0.528
3c	9	C_1	0.75	1.252	254.1	2.520	0.572
3d	5	C_S	0.92	1.210	283.8	2.344	2.843
4a	**6**	**C_S**	**0**	**1.604**	**260.3**	**2.534**	**0.344**
4b	4	C_{3V}	0.25	1.554	262.5	2.501	1.026
4c	8	C_S	0.38	1.528	253.4	2.521	0.532
4d	6	C_{4V}	0.63	1.480	248.4	2.415	0.951
4e	4	C_{2V}	0.82	1.441	282.0	2.418	0.566
5a	**7**	**C_S**	**0**	**1.792**	**258.0**	**2.469**	**0.671**
5b	5	C_S	0.15	1.768	254.3	2.521	0.813
5c	7	C_S	0.17	1.765	251.1	2.531	0.525
5d	7	C_{5V}	0.47	1.714	218.9	2.552	0.093
5e	5	C_S	0.87	1.648	272.9	2.493	2.578
6a	**6**	**C_1**	**0**	**1.957**	**246.7**	**2.543**	**0.482**
6b	6	C_S	0.04	1.951	258.2	2.517	0.892
6c	6	C_S	0.23	1.924	250.5	2.548	0.747
6d	6	C_{2V}	0.53	1.882	249.4	2.477	0.917
6e	6	C_{2V}	0.56	1.876	275.2	2.492	0.735
6f	6	C_S	1.63	1.724	297.7	2.533	1.132
7a	**5**	**C_S**	**0**	**1.990**	**255.3**	**2.518**	**0.648**
7b	7	C_S	0.19	1.966	251.1	2.551	0.453
7c	7	C_{2V}	1.61	1.788	290.5	2.513	1.675
7d	5	C_{3V}	1.74	1.772	316.4	2.555	1.145
8a	**6**	**C_S**	**0**	**2.058**	**254.1**	**2.553**	**1.081**
8b	6	C_1	0.44	2.009	252.9	2.574	0.894
8c	4	C_S	0.53	1.999	249.1	2.533	1.061
8d	6	C_{2V}	0.63	1.988	253.5	2.576	0.371
8e	4	C_{2V}	1.05	1.941	301.1	2.491	0.552
8f	4	C_{2V}	1.28	1.916	261.5	2.504	0.845

9a	**5**	**C_S**	**0**	**2.086**	**282.5**	**2.477**	**0.788**
9b	5	C_{2V}	0.07	2.079	261.2	2.553	0.973
9c	5	C_{2V}	0.22	2.064	264.5	2.519	0.901
9d	5	C_{2V}	0.35	2.052	260.2	2.584	1.170
10a	**6**	**C_1**	**0**	**2.076**	**268.8**	**2.512**	**0.670**
10b	2	C_{4V}	0.14	2.063	370.1	2.296	0.090
10c	6	C_{2V}	1.14	1.972	258.9	2.528	1.523
10d	6	C_{2V}	1.32	1.956	280.1	2.527	1.598
11a	**5**	**C_S**	**0**	**2.152**	**259.8**	**2.511**	**1.571**
11b	7	C_{2V}	0.24	2.132	261.6	2.615	0.154
11c	5	C_S	0.28	2.129	266.0	2.526	1.354
11d	7	C_{2V}	0.96	2.072	265.4	2.554	0.909
11e	7	C_S	1.13	2.058	254.8	2.565	0.971
12a	**4**	**C_S**	**0**	**2.162**	**290.6**	**2.631**	**1.629**
12b	6	C_S	0.59	2.117	265.7	2.566	1.054
12c	6	C_S	1.19	2.071	244.3	2.595	0.598
12d	6	C_S	1.42	2.053	257.9	2.541	1.714

Pour le cluster Cu_2Mn, l'isomère le plus stable présente une configuration linéaire (2a), ou l'atome Mn occupe le milieu des atomes Cu. L'état électronique pour ce cluster est un sextuplé ($^6\sum_g$). La deuxième configuration stable obtenue est un triangle isocèle avec une symétrie C_{2V}. Son énergie totale est supérieure de 0.39 eV à celle de l'état fondamentale. Une autre configuration identique à celle de l'état fondamental, mais avec l'atome de manganèse se trouve à l'extrémité des atomes Cu a été aussi optimisée. Cette configuration a montré une énergie supérieure de 0.49 eV à celle de la structure la plus stable.

Pour le cluster Cu_3Mn, nous avons optimisés quatre configurations (voir figure 1). La configuration la plus stable (3a) est un losange qui possède une symétrie C_{2V} et son état électronique est $^7A_1$. La géométrie (3b) en forme de Y avec état électronique quintet et une symétrie C_{2V} a été obtenue comme la deuxième configuration stable. La troisième structure (3c) est un tétraèdre légèrement déformé avec une symétrie C_1. Son énergie est supérieure à celle de l'état fondamentale par 0.75 eV. La quatrième configuration optimisée (3d) présente une géométrie bidimensionnelle en forme Y avec une symétrie C_S. Cette dernière étant la moins stable des quatre isomères avec une différence d'énergie de 0.46 eV par rapport à l'isomère (3b).

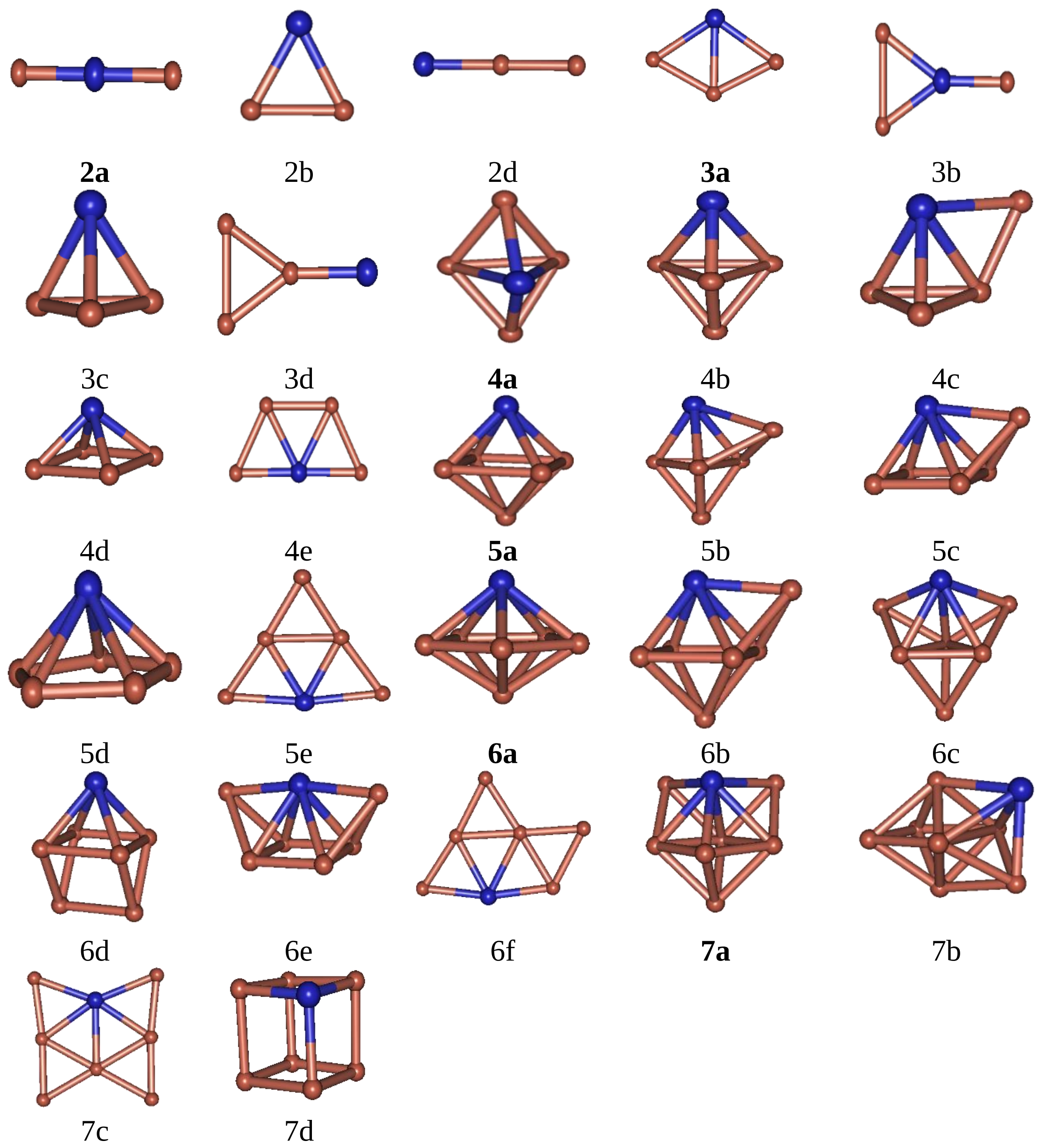


Figure 1. Les structures optimisées des clusters Cu_nMn (n = 2-7)

La configuration la plus stable du cluster Cu_4Mn est une configuration bipyramide à base triangulaire (4a) avec une symétrie C_S. L'état électronique pour cette configuration est un sextuplé ($^6A'$). La deuxième configuration stable (4b) est similaire à la configuration fondamentale ou l'atome Mn se trouve au sommet de la pyramide. La différence d'énergie entre cet isomère et la configuration la plus stable est de 0.25 eV. Le troisième isomère (4c) est une pyramide coiffée à base triangulaire. Son énergie est supérieure à celle de l'isomère 4b par 0.13 eV. La configuration 4d est une pyramide à base carré, avec une énergie supérieure de 0.25 eV que l'isomère (4c). Le dernier isomère optimisé (4e) est un trapèze ou l'atome Mn

se trouve au milieu de la face latérale. Sa symétrie correspond est C_{2V}. Cette configuration 2D présente une énergie supérieure de 0.19 eV à celle de l'isomère 4d.

Pour le cluster Cu_5Mn, l'état fondamental est un octaèdre légèrement déformé (5a) avec une symétrie C_S. L'état électronique de cette géométrie est $^7A'$. La géométrie bipyramide coiffée à base triangulaire ou l'atome Mn se trouve au sommet de la bipyramide triangulaire (5b) a été obtenue par nos calculs d'optimisations comme la deuxième configuration la plus stable. La différence d'énergie entre cette configuration et l'état fondamentale est de 0.15 eV. La troisième structure stable est d'une pyramide coiffée à base carrée (5c) avec une symétrie CS, et son énergie totale est supérieure de 0,17 eV à celle de l'isomère 5a. La quatrième configuration est une pyramide pentagonale (5d) avec une symétrie C_{5V}. Son énergie est supérieure de 0.30 eV à celle de l'isomère 5c. Le dernier isomère (5e) est considéré comme une géométrie plane avec une symétrie C_S et son énergie totale à été trouvée moins stable que l'isomère 5d par 0.40 eV.

Pour le cluster Cu_6Mn, les calculs ont été effectués sur plusieurs structures et les résultats obtenus indiquent six géométries optimisées qui sont les plus stables. L'état fondamental est une bipyramide pentagonale (6a) avec une symétrie C_1 et son état électronique est ^6A. Deux autres isomères (6b et 6c) présentent des configurations tridimensionnelles et possèdent la même symétrie C_S. Le calcul d'optimisation montre aussi que l'isomère 6c possède une énergie plus élevée que l'isomère 6b de 0.19 eV. La configuration stable suivante (6d) est un prisme trigonal coiffé, avec une symétrie C_{2V}. Son énergie est moins stable que l'état fondamental de 0.52 eV que la configuration la plus stable. L'isomère 6e est une pyramide bicoiffée à base carrée ou l'atome Mn se trouve au sommet de la pyramide. La dernier isomère 6f possède une géométrie plane avec une symétrie C_S et une énergie moins stable que tous les autres isomères.

Pour le cluster Cu_7Mn, la structure fondamentale que nous avons trouvée est un octaèdre bicoiffé ou l'atome Mn occupe le sommet de l'octaèdre (7a). Cette structure fondamentale a une symétrie C_S et caractérisée par l'état électronique $^5A''$. Une géométrie identique à la configuration 7a est également identifiée comme la deuxième géométrie stable (7b). Son énergie est supérieure de 0.19 eV à celle de l'isomère 7a. L'isomère 7c possède une structure plane, qui a été trouvé moins stable que la géométrie précédente de 1.42 eV. La dernière géométrie stable (7d) est un cube possédant une symétrie C_{3V}, et la différence d'énergie calculée entre cette configuration et la géométrie plane (7c) n'est que de 0.13 eV.

Six configurations ont été optimisées pour le cluster Cu_8Mn, et l'état fondamental pour ce cluster est un octaèdre tri-coiffé (8a) avec une symétrie C_S. L'état électronique trouvée est $^6A'$.

Le deuxième isomère optimisé (8b) est une bipyramide triangulaire tétra-coiffé. Son énergie calculée a été trouvé supérieure à celle de l'état fondamental par 0.44 eV. Une configuration similaire à l'état fondamental a été aussi optimisée comme troisième configuration stable (8c). La différence d'énergie entre cette configuration et l'isomère 8b est uniquement 0.09 eV. Nous avons aussi optimisé une structure bipyramide pentagonal bicoiffé (8d) avec une symétrie C_{2V}. Son énergie est supérieure de 0.10 eV à celle de l'isomère 8c. L'isomère 8e est une fusion de deux pyramides à base carrée et deux pyramides triangulaires avec une symétrie C_{2V}. L'énergie de liaison calculée pour cette configuration est de 1.941 eV/atome. La dernière configuration considérée est une combinaison d'un prisme trigonal et d'une pyramide bicoiffé à base carrée (8f) avec une symétrie C_{2V}. L'énergie totale de cette configuration a été trouvée supérieure à celle de l'isomère 8e de 0.23 eV.

Pour le cluster Cu_9Mn, la structure fondamentale est une combinaison de deux octaèdres (9a) avec une symétrie de C_S. L'état électronique obtenu pour cette structure est un quintet ($^5A''$). Le deuxième isomère optimisé (9b) est une fusion d'une pyramide pentagonale et d'une pyramide triangulaire, avec une symétrie C_{2V}. Les deux isomères (9c et 9d) ont été aussi optimisés comme des configurations tridimensionnelles dans nos calculs, avec la même symétrie (C_{2V}). La différence d'énergie entre les deux configurations 9c et 9d est seulement de 0.13 eV.

Pour le cluster $Cu_{10}Mn$, la géométrie la plus stable (10a) est une combinaison d'une pyramide à base carrée et d'un prisme trigonal tri-coiffé, avec une symétrie C_1. Son état électronique est ^6A. Le deuxième isomère stable (10b) est une géométrie tridimensionnelle avec une symétrie C_{4V}. L'isomère suivant (10c) est une fusion d'un prisme trigonal et un cube coiffé, avec une symétrie C_{2V}. Son énergie est supérieure de 1.0 eV à celle de l'isomère (10b). La configuration (10d) est identifiée comme une fusion d'un cube et une pyramide bicoiffée à base carrée. La différence d'énergie entre cette configuration et l'état fondamental est de 1.32 eV.

Dans le cas du cluster $Cu_{11}Mn$, la structure la plus stable (11a) est une combinaison d'une bipyramide pentagonale et d'une bipyramide triangulaire bicoiffée, avec une symétrie C_S. Son état électronique est $^5A'$. L'isomère (11b) est également identifié comme une configuration tridimensionnelle (3D). Son énergie n'est inférieure que de 0.04 eV que celle de l'isomère 11c. L'isomère11c est une combinaison de quatre prismes triangulaires et d'une pyramide trigonale, avec une symétrie C_S. Une géométrie de cube tétra-coiffée (11d) avec une symétrie C_{2V} a été aussi obtenue en tant que structure métastable dans nos calculs. L'énergie de cette géométrie est supérieure de 0.72 eV à celle de l'isomère (11b). La dernière configuration (11e) est une

combinaison de deux géométries octaèdres ou l'atome Mn occupe le sommet de l'un des octaèdres. Son énergie est supérieure de 0.17 eV à celle de l'isomère 11d.

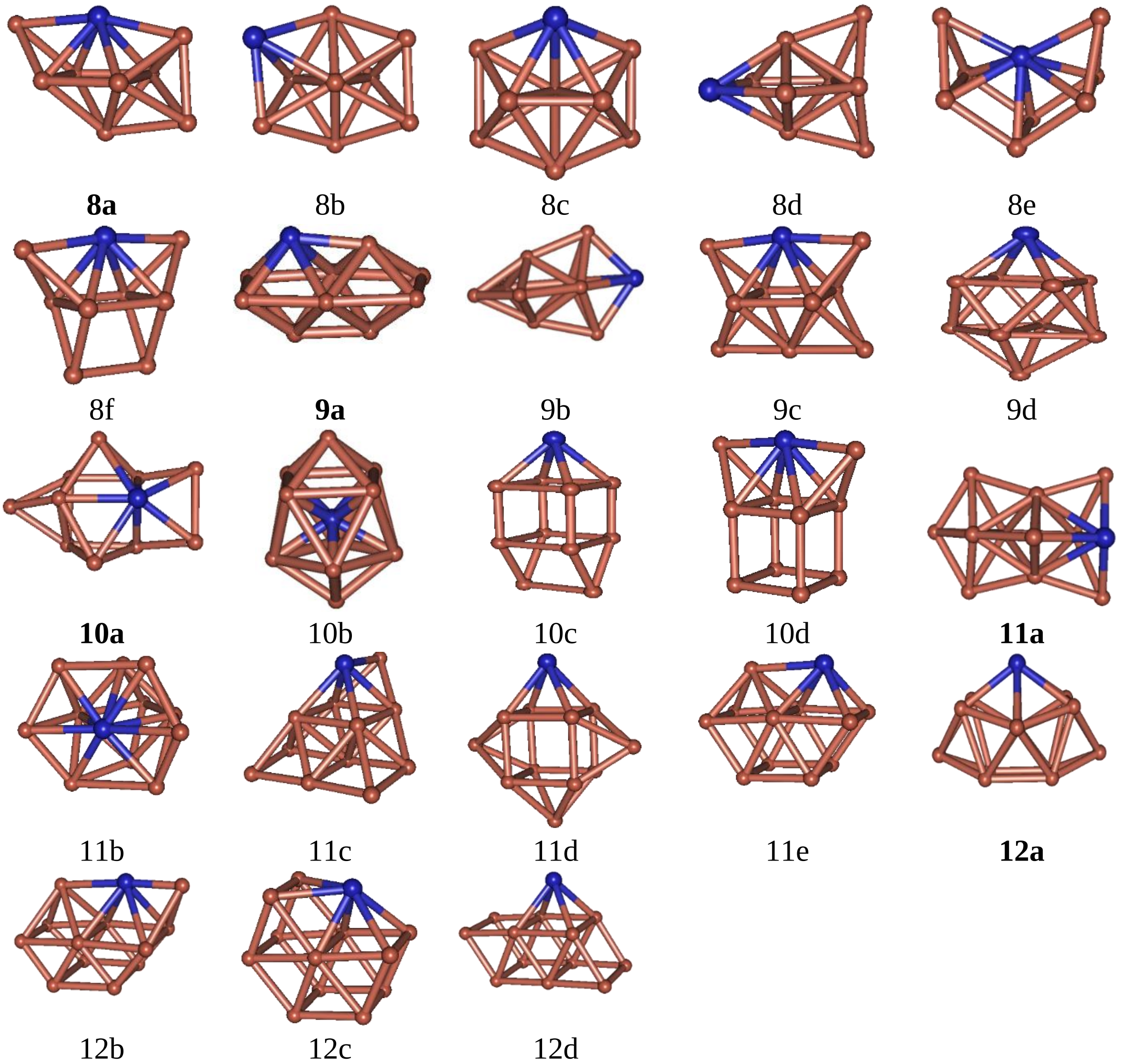


Figure 2. Les structures optimisées des clusters Cu_nMn (n = 8-12)

Quatre configurations ont été optimisées pour le cluster $Cu_{12}Mn$. L'état fondamental est une combinaison de deux géométries d'octaèdre et de deux pyramides à base carrée, avec une symétrie C_S (12a). L'état électronique de cette géométrie est $^4A''$. La structure stable suivante (12b) est une fusion de 4 prismes trigonaux et d'une pyramide à base carrée, avec une symétrie C_S. Les deux autres isomères (12c et 12d) sont optimisés comme des configurations tridimensionnelles avec une même symétrie (C_S). La différence d'énergie entre les deux isomères (11c et 11d) est de 0.23 eV.

III.4. Stabilité et propriétés électroniques des clusters Cu_nMn

La stabilité relative des clusters Cu_nMn en se basant sur les configurations les plus stables a été étudiée par la même méthode citée précédemment (TPSS/SDD). Dans ce cas, l'énergie de liaison (E_b) et la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) ont été calculées et analysées. Ces deux grandeurs (E_b et Δ^2E) ont été calculées par les expressions suivantes :

$$E_b\ (Cu_nMn) = [(nE\ (Cu) + E\ (Mn) - E\ (Cu_nMn))] / (n+1)$$

$$\Delta^2E\ (Cu_nMn) = E\ (Cu_{n+1}Mn) + E\ (Cu_{n-1}Mn) - 2E\ (Cu_nMn)$$

où E (Cu_nMn), E ($Cu_{n+1}Mn$) et E ($Cu_{n-1}Mn$) représentent les énergies totales des clusters Cu_nMn, $Cu_{n+1}Mn$ et $Cu_{n-1}Mn$, respectivement. E(Cu) et E(Mn) représentent les énergies totales des atomes de Cu et Mn, respectivement.

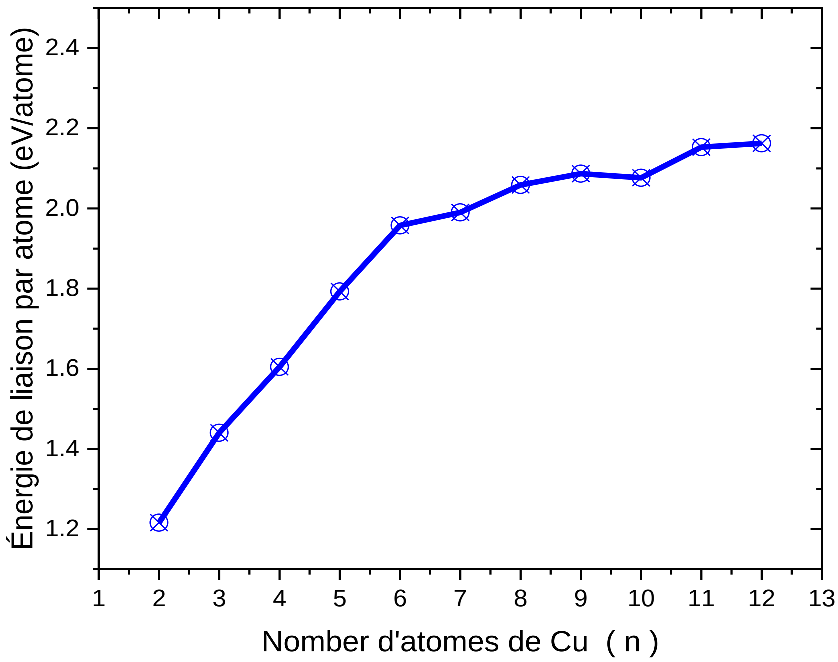


Figure 3. Variation de l'énergie de liaison (E_b) en fonction de la taille des clusters.

L'énergie de liaison par atome (E_b) des clusters Cu_nMn en fonction de la taille des clusters sont représentées sur la figure 3. La courbe montre que l'énergie de liaison augmente avec la taille des clusters, ce qui implique que les clusters Cu_nMn sont capables d'emmagasiner beaucoup d'énergie pendant le processus de croissance.

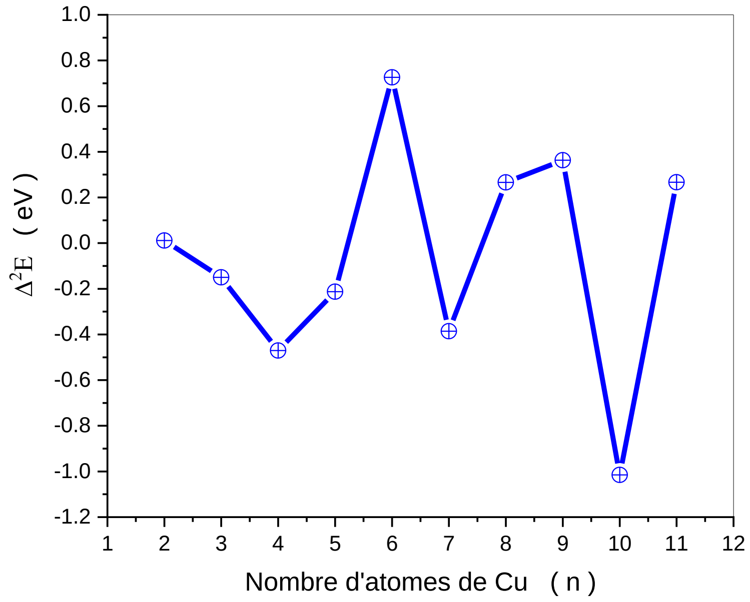


Figure 4. Variation de la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) en fonction de la taille des clusters Cu_nMn.

La figure 4 représente la variation de la différence d'énergie au second ordre (Δ^2E) en fonction de la taille des clusters. Cette quantité reflète la stabilité relative des clusters et peut être bien corrélée parfaitement avec les abondances mesurées dans une analyse par spectrométrie de masse.

Cette courbe montre un comportement oscillatoire, avec l'apparition de deux maximas locaux, qui ont été observées à n= 6 et 9, indiquant une grande stabilité de ces deux clusters Cu_6Mn et Cu_9Mn. En d'autres termes, nous pouvons également dire que les clusters Cu_6Mn et Cu_9Mn sont moins efficaces catalytiquement dans une réaction chimique que les autres clusters.

L'écart énergétique entre la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la plus basse orbitale moléculaire vacante (LUMO) (E_g) est un paramètre important qui caractérise la stabilité chimique des clusters. Une petite valeur de l'écart énergétique HOMO-LUMO signifie une réactivité chimique plus élevée du cluster. Les énergies de gap (E_g) calculés pour les configurations les plus stables des clusters Cu_nMn sont rapportés dans le tableau 3.

Les écarts énergétiques HOMO-LUMO pour les clusters monométalliques Cu_{n+1} sont également rapportés dans le même tableau pour faire une comparaison. Nos résultats obtenus montrent que l'énergie de gap (E_g) varie entre 0.471 et 2.444 eV, indiquant un caractère semi-conducteur de ces clusters Cu_nMn. Par rapport aux valeurs des énergies de gap calculées pour les clusters Cu_{n+1} (voir tableau 3), le dopage des clusters Cu_{n+1} avec un atome Mn augmente

(sauf pour n = 8, 10 et 12) l'énergie de gap des clusters binaires Cu_nMn. Ce résultat indique que le dopage des clusters monométalliques de cuivre avec l'atome Mn améliore considérablement la stabilité chimique des clusters Cu_nMn, et en même temps réduira la réactivité chimique de ces clusters binaires. Donc, les clusters Cu_nMn sont moins actifs que les clusters monométalliques Cu_{n+1}, et les clusters Cu_nMn (n = 4, 9, 10 et 12) avec des écarts énergétiques HOMO-LUMO faibles (E_g < 0.80 eV) qui possèdent presque un caractère métallique peuvent être utilisées comme nanocatalyseurs pour de nombreuses réactions catalytiques, plus particulièrement dans l'hydrogénation de composés aromatiques [48-50].

Tableau 3. La charge AIM (q_{Mn}), L'énergie de gap (E_g), l'énergie d'ionisation vertical (EIV) et l'affinité électronique verticale (AEV) des clusters Cu_nMn.

Cluster	q_{Mn} (e)	E_g (eV)	EIV (eV)	AEV (eV)
Cu_2Mn	0.733	2.444 (0.259)*	7.117	0.651
Cu_3Mn	0.550	1.860 (1.071)	6.386	1.326
Cu_4Mn	0.530	0.738 (0.263)	6.420	1.622
Cu_5Mn	0.599	2.197 (1.452)	6.771	2.061
Cu_6Mn	0.576	1.622 (1.409)	6.066	1.384
Cu_7Mn	0.625	1.678 (1.557)	5.670	1.311
Cu_8Mn	0.735	0.981 (1.070)	6.113	1.580
Cu_9Mn	0.659	0.791 (0.600)	6.064	1.977
$Cu_{10}Mn$	0.749	0.782 (0.888)	5.625	1.699
$Cu_{11}Mn$	0.678	1.003 (0.986)	5.360	1.855
$Cu_{12}Mn$	0.674	0.471 (0.545)	5.700	2.112

* L'énergie de gap des clusters Cu_{n+1} dans leur état fondamental.

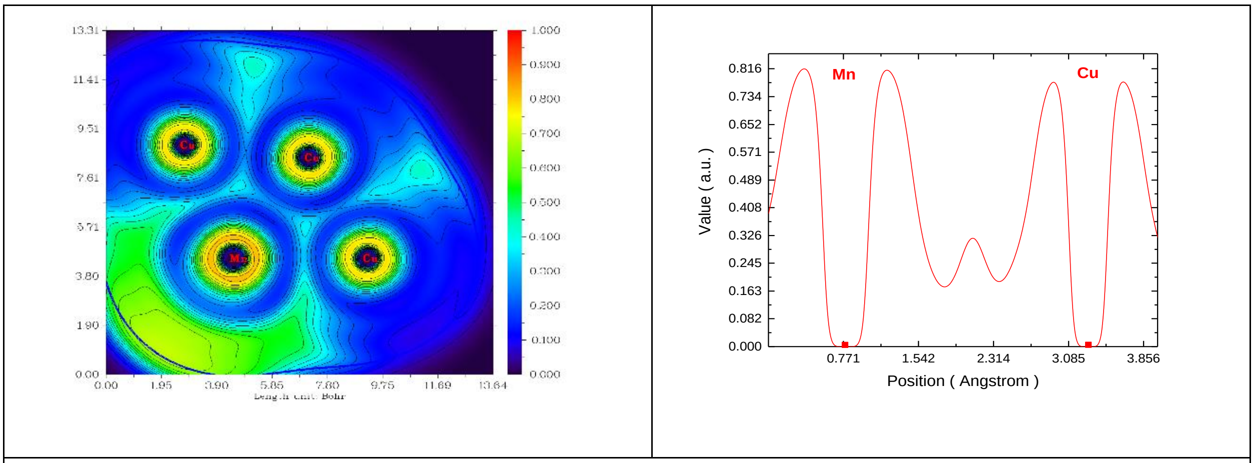
Les moments dipolaires des clusters Cu_nMn ont été aussi calculés et les résultats pour chaque isomère sont illustrés dans le tableau 2. On peut remarquer que le moment dipolaire (β_T) pour les clusters Cu_nMn varie de 0.0 (pour Cu_2Mn cluster) à 1.629 Debye (pour le cluster $Cu_{12}Mn$). Les grandes valeurs des moments dipolaires ont été obtenues pour les clusters Cu_8Mn (1.081 D), $Cu_{11}Mn$ (1.571 D) et $Cu_{12}Mn$ (1.629 D). Le plus petit moment dipolaire du cluster $Cu_{10}Mn$ (0.681 D) (le transfert de charge entre l'atome de Mn et les atomes de Cu est de 0,749 |e|) peut être attribué à la faible distance entre le barycentre des charges négatives et positives. Pour le cluster Cu_2Mn (le transfert de charge de l'atome Mn au cluster Cu_n est de 0,733 |e|), le

moment dipolaire est égal à zéro, ce qui est dû à la symétrie de la géométrie du cluster. De plus, les résultats obtenus montrent que les moments dipolaires calculés des configurations 2D-dimensionnelles sont plus grands à ceux des configurations 3D-dimensionnelles (voir tableau 2). Par exemple, pour le cluster Cu_5Mn, la géométrie triangulaire plane (2.578 D) a été trouvée plus polaire que la configuration octaèdre (0.671 D).

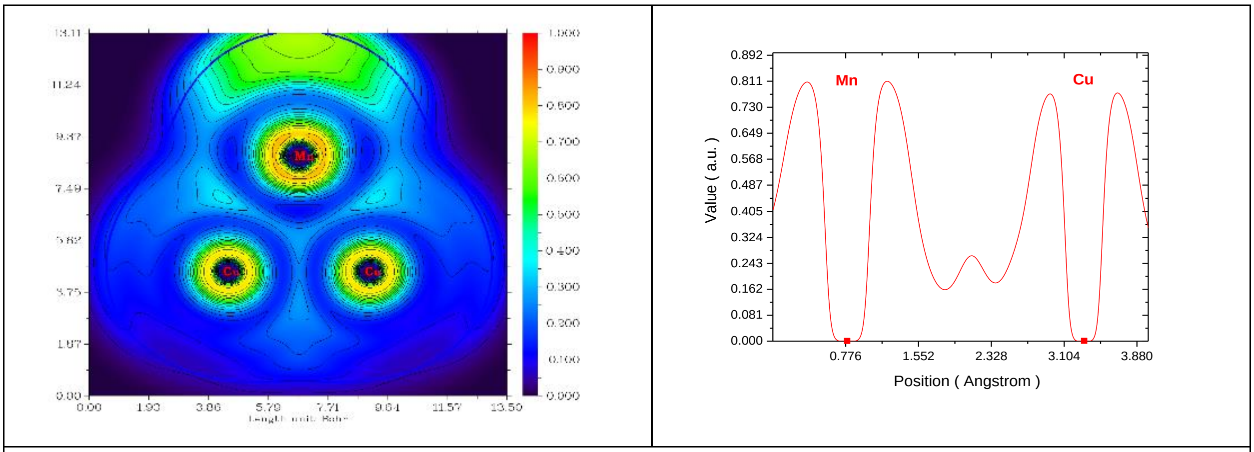
Dans la science des nanoclusters, l'énergie d'ionisation (EIV) et l'affinité électronique (AEV) sont des paramètres sensibles qui mesurent la tendance d'un cluster à gagner ou perdre un électron. Les EIV et AEV calculés pour les clusters Cu_nMn sont présentés dans le tableau 3. Comme illustré dans ce tableau, les EIV de ces clusters varient entre 5.360 et 7.117 eV et les valeurs de AEV varient de 0.651 à 2.112 eV. Ces résultats indiquent que les valeurs de AEV sont beaucoup plus petites que les valeurs de EIV, ce qui suggère que les clusters Cu_nMn peuvent facilement accepter des électrons.

III.5. Nature de la liaison dans les clusters Cu_nMn

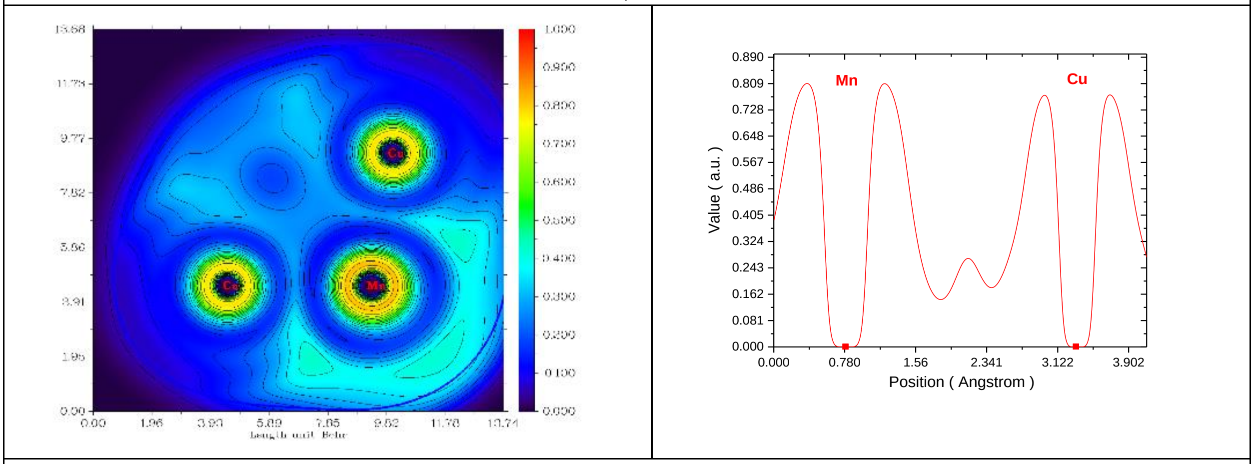
Afin de bien comprendre la nature des liaisons chimiques entre les atomes dans les clusters Cu_nMn, nous avons calculé la fonction de localisation électronique (ELF) pour les clusters Cu_nMn (n = 3, 4, 6 et 8) les plus stables. Les cartographies de la fonction de localisation électronique (ELF) pour ces clusters sont représentées sur la figure 5.



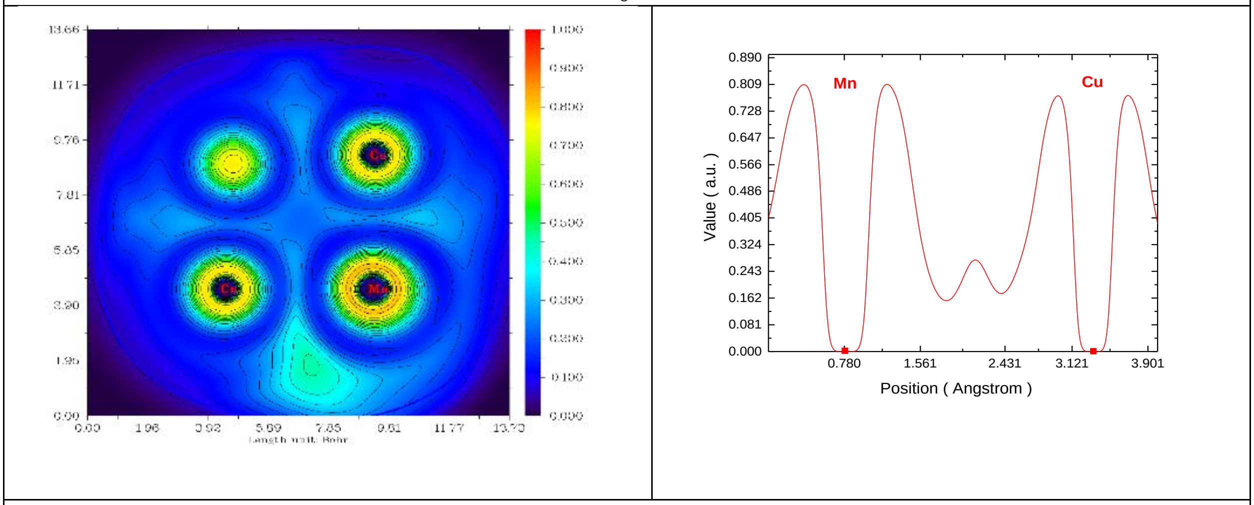
Cu_3 Mn



Cu_4Mn



Cu_6Mn



Cu_8Mn

Figure 5. Les cartographies ELF pour les clusters Cu_nMn (n = 3, 4, 6 et 8).

Les valeurs calculées de ELF entre l'atome Mn est les atomes Cu dans les clusters sont comprises entre 0.15 et 0.35, ce qui explique que la nature de la liaison chimique entre les atomes (Mn-Cu) est de nature ionique.

L'interaction entre l'atome Mn et les atomes Cu a été aussi étudiée par l'analyse AIM [51]. Les charges AIM de l'atome Mn (q_{Mn}) pour les clusters Cu_nMn ont été calculées, et les valeurs obtenues pour chaque cluster sont illustrées dans le tableau 3.

À partir de tableau 3, il est clair que le transfert de charge électronique s'effectué de l'atome Mn vers les atomes de Cu dans les clusters de Cu_nMn. L'atome Mn pour les clusters binaires possède une charge positive, qui varie de 0.530 |e| (Cluster Cu_4Mn) à 0.749 |e| (cluster $Cu_{10}Mn$), indiquant que l'atome Mn dans les clusters joue le rôle de donneur d'électrons. De plus, la charge positive de l'atome de Mn indique également un caractère ionique des liaisons chimiques dans les clusters Cu_nMn. Cette conclusion est bonne en accord avec les résultats obtenus par l'analyse de la fonction de localisation électronique (ELF).

III.6. Réactivité des clusters Cu_nMn

Dans cette étude, la réactivité de chaque atome des clusters Cu_nMn a été examinée à l'aide de la fonction de Fukui condensée f_k^+. La fonction de Fukui est apte à prédire la réactivité des sites actifs qui peuvent interagir avec les molécules activées dans une réaction chimique. Par conséquent, la fonction de Fukui condensée reflète la réactivité des clusters à subir des réactions chimiques avec de petites molécules.

La fonction de Fukui condensée (f_k^+) pour une attaque nucléophile a été définie comme suit :

$$f_k^+ = q_k\,(N+1) - q_k\,(N)$$

où $q_k(N)$ et $q_k(N+1)$ présentent la population électronique de l'atome k dans le cluster neutre et anionique, respectivement.

La fonction de Fukui condensée (f_k^+) des clusters Cu_nMn (n = 2-4, 6-8, 10-12) a été calculée, et les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 6.

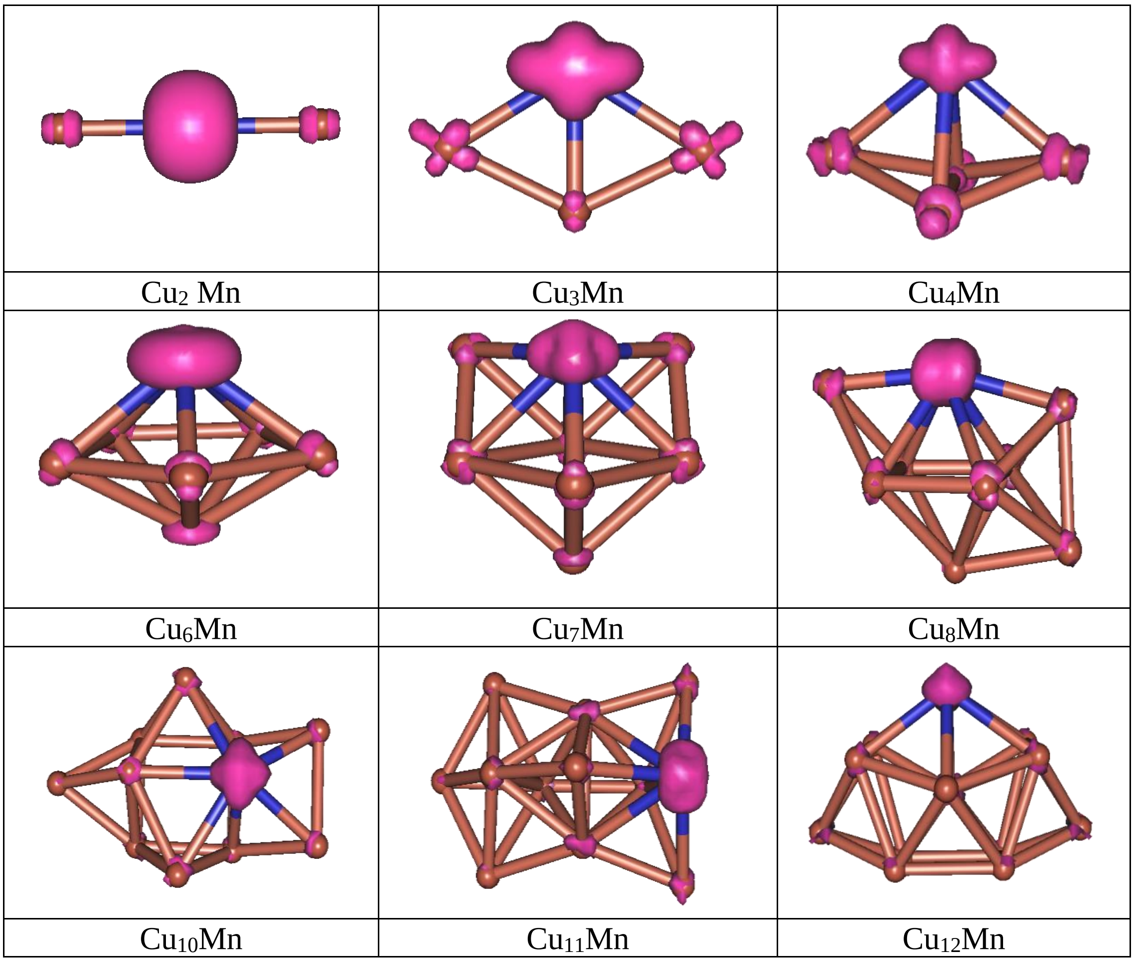


Figure 6. La fonction de Fukui nucléophile (f_k^+) pour les clusters Cu_nMn.

Pour chaque cluster étudié, la valeur la plus élevée de f_k^+ a été obtenue pour l'atome Mn dans les clusters Cu_nMn comme la montre la figure 6. Donc, la réactivité chimique pour chaque cluster étudié a été principalement localisée sur l'atome Mn, et les atomes Cu se sont trouvés moins actifs que l'atome Mn. Cela indique que l'atome Mn dans les clusters Cu_nMn est susceptible de réagir en établissant une liaison chimique avec les réactifs nucléophiles.

III.7. Les propriétés magnétiques des clusters Cu_nMn

Les moments magnétiques des clusters Cu_nMn ont été calculés et les résultats obtenus pour chaque cluster sont reportés dans le tableau 4.

Tableau 4. Le moment magnétique (μ_T), le moment magnétique de l'atome Mn (μ_{Mn}), le moment magnétique local des orbitales 3d, 4s et 4p de l'atome Mn pour les clusters Cu_nMn.

Cluster	μ_T (μ_B)	μ_{Mn} (μ_B)	Mn - 3d	Mn - 4s	Mn - 4p
			μ_{3d} (μ_B)	μ_{4s} (μ_B)	μ_{4p} (μ_B)
Cu_2Mn	5.0 (2.0)*	5.07	4.72	0.23	0.03
Cu_3Mn	6.0 (1.0)	5.60	4.7	0.55	0.17
Cu_4Mn	5.0 (2.0)	5.44	4.56	0.56	0.06
Cu_5Mn	6.0 (3.0)	5.42	4.55	0.42	0.13
Cu_6Mn	5.0 (2.0)	5.11	4.52	0.22	0.08
Cu_7Mn	4.0 (1.0)	4.74	4.12	0.15	0.06
Cu_8Mn	5.0 (2.0)	5.02	4.45	0.15	0.06
Cu_9Mn	4.0 (1.0)	4.95	4.35	0.15	0.05
$Cu_{10}Mn$	5.0 (2.0)	4.80	4.14	0.10	0.12
$Cu_{11}Mn$	4.0 (1.0)	4.98	4.42	0.13	0.01
$Cu_{12}Mn$	3.0 (2.0)	4.90	4.34	0.09	- 0.01

* Le moment magnétique total des clusters les plus stables de Cu_{n+1}.

Les moments magnétiques de ces clusters en fonction de la taille des clusters binaires (n) ont été aussi représentés sur la figure 7.

Le moment magnétique de l'atome Mn pour les clusters Cu_nMn a été rapporté sur la même figure pour faciliter la comparaison entre les résultats obtenus. On peut voir sur cette figure que le moment magnétique total (μ_T) présente un comportement oscillatoire en fonction de la taille des clusters et que la valeur des moments magnétiques des clusters Cu_nMn sont varié entre 3 et 6 μ_B.

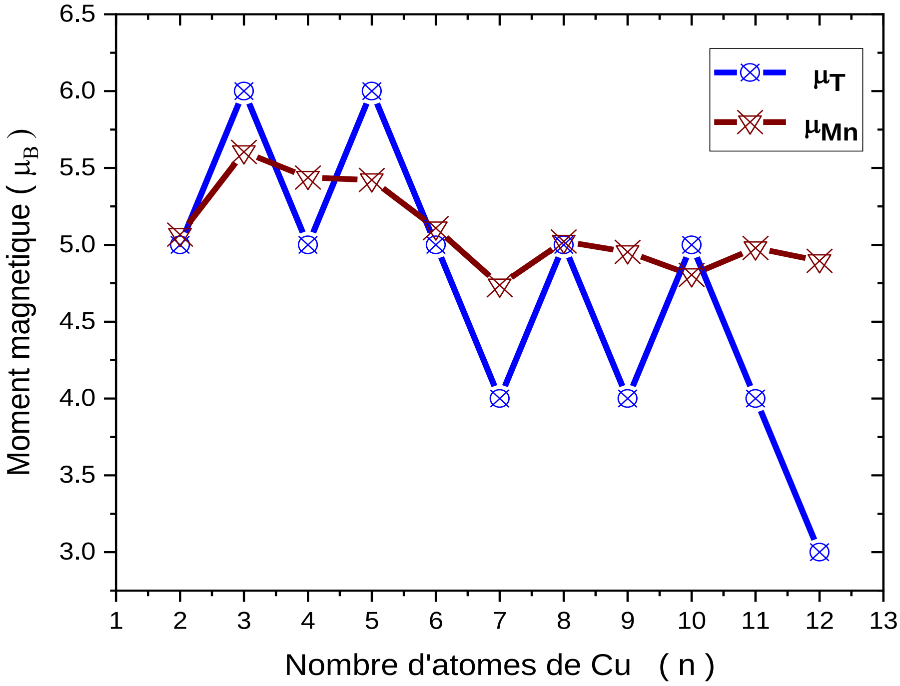


Figure 7. Le moment magnétique total (μ_T) et le moment magnétique local de l'atome Mn (μ_{Mn}) pour les clusters Cu_nMn.

De plus, les résultats montrent que le dopage des clusters Cu_n avec un atome Mn améliore considérablement les propriétés magnétiques des clusters binaires Cu_nMn (voir le tableau 4). De plus, les atomes de Cu présentent un alignement antiparallèle des moments par rapport au moment magnétique de l'atome Mn (sauf pour les clusters n = 3, 5 et 10), et le moment magnétique des clusters Cu_nMn a été trouvé principalement localisé sur l'atome Mn. Les résultats montrent également que le moment magnétique total est fortement influencé par la géométrie des clusters. Par exemple, l'octaèdre (5a) et l'octaèdre à tri-coiffées (8a) ont un moment magnétique de 1.0 et 0.55 μ_B/atome, respectivement, tandis que la bipyramide triangulaire coiffée (5b) et tétra-coiffées (8c) ont un moment magnétique de 0.66 et 0.33 μ_B/atome, respectivement.

Afin de mieux comprendre les propriétés magnétiques de ces clusters Cu_nMn, nous avons effectué une analyse détaillée des moments magnétiques locaux en utilisant l'analyse de population naturelle (NPA). Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 4. Il est important de noter que les électrons 3d de l'atome Mn jouent un rôle crucial dans le magnétisme des clusters Cu_nMn et la contribution des électrons 4s au moment magnétique est

faible. Par exemple, les résultats obtenus pour le cluster Cu_2Mn montrent que la contribution des électrons 3d de l'atome Mn au moment magnétique total est d'environ 89 %, alors que la contribution des électrons 4s n'est que de 3 %.

III.8. Conclusions

Nous avons systématiquement étudié la stabilité, la réactivité, et les propriétés électroniques et magnétiques des clusters Cu_nMn en utilisant la théorie de la densité fonctionnelle (DFT). L'analyse de la différence d'énergie au second ordre révèle que les clusters Cu_6Mn et Cu_9Mn sont relativement plus stables que les autres clusters. Les résultats montrent aussi que les écarts énergétiques HOMO-LUMO calculés varient entre 0.471 à 2.444 eV, ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces clusters binaires. L'écart énergétique HOMO-LUMO le plus petit à été observé pour le cluster $Cu_{12}Mn$, suggérant une réactivité chimique plus élevée de ce cluster par rapport aux autres clusters. Ainsi, les clusters Cu_nMn (n = 4, 9, 10 et 12) présentant de faibles écarts énergétiques HOMO-LUMO (E_g < 0,80 eV) peuvent être utilisés comme nanocatalyseurs dans de nombreuses réactions catalytiques. Les résultats montrent également que le dopage des clusters Cu_n avec un atome Mn améliore d'une manière significative la stabilité chimique des clusters binaires. L'analyse ELF montre qu'une faible fonction de localisation des électrons (0.15 ≤ ELF ≤ 0.35) a été observée entre les atomes des clusters Cu_nMn, indiquant l'apparition d'un caractère ionique pour les liaisons dans ces systèmes.

La réactivité de chaque atome dans les clusters Cu_nMn a été évaluée à l'aide de la fonction de Fukui condensée (f_k^+). Les résultats obtenus montrent que la réactivité des clusters binaires Cu_nMn est principalement localisée autour de l'atome Mn et que les atomes Cu sont trouvés moins actifs. Ainsi, l'atome Mn dans ces clusters peut être considéré comme des sites actifs qui peuvent interagir avec les réactifs nucléophiles dans une réaction chimique.

L'analyse des propriétés magnétiques des clusters pour les configurations les plus montre que les moments magnétiques varient entre 3 et 6 μ_B. En outre, les résultats montrent également que l'introduction de l'atome Mn dans des clusters Cu_n renforce le magnétisme dans les clusters binaires. Et, le moment magnétique de ces clusters est principalement localisé sur l'atome Mn. De plus, les atomes Cu dans les clusters Cu_nMn (sauf pour n = 3, 5 et 10) montrent un alignement antiparallèle par rapport au moment magnétique de l'atome Mn. Une analyse approfondie des résultats obtenus a également montré que les états 3d de l'atome Mn jouent un rôle dominant dans le comportement magnétique de ces clusters Cu_nMn, et que la contribution des états 4s est faible.

Références

[1] A. J. Cox, J. G. Louderback, L. A. Bloomfield, Phys. Rev. Lett. 71 (1993) 923-926.

[2] B. Palpant, B. Prevel, J. Lerme, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, M. Broyer, Phys. Rev. B 57 (1998) 1963-1970.

[3] M. G. Bawendi, W. L. Wilson, L. Rothberg, P. J. Carroll, T. M. Jedju, M. L. Steigerwald, L. E. Brus, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1623-1639.

[4] A. Soltani, A. Boudjahem, Comput. Theor. Chem. 1047 (2014) 6-14.

[5] A. J. Cox, J. G. Louderback, S. E. Apsel, L. A. Bloomfield, Phys. Rev. B 49 (1994) 12295-12298.

[6] A. Boudjahem, A. Redjel, T. Mokrane, J. Ind. Eng. Chem. 18 (2012) 303-308.

[7] H. H. Huang, F. Q. Yan, Y. M. Kek, C. H. Chew, G. Q. Xu, W. Ji, P. S. Oh, S. H. Tang, Langmuir. 13 (1997) 172-175.

[8] M. Chettibi, A. Boudjahem, M. Bettahar, Transit. Metal Chem. 36 (2011) 163-169.

[9] J. Y. Zhang, Q. Fang, A. J. Kenyon, I. W. Boyd, Appl. Surf. Sci. 208-209 (2003) 364-368.

[10] C. D. Dong, X. G. Gong, Phys. Rev. B 78 (2008) 020409.

[11] K. R. Gopidas, Jk . Whitesell, M. A. Fox, Nano. Lett. 3 (2003) 1757-1760.

[12] T. Mokrane, A. Boudjahem, M. Bettahar, RSC Adv. 6 (2016) 59858-59864.

[13] F. Nador, Y. Moglie, C. Vitale, M. Yus, F. Alonso, G. Radivoy, Tetrahedron. 66 (2010) 4318-4325.

[14] C.H. Tu, A.Q. Wang, M.Y. Zheng, X.D. Wang, T. Zhang, Appl. Catal. A 297 (2006) 40-47.

[15] D. Li, Y. Cai, C. Chen, X. Lin, L. Jiang, Fuel. 184 (2016) 382-389.

[16] M. B. Knickelbein, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 5255-5257.

[17] P. C. Patel, S. Ghosh, P. C. Srivastara, Physica . E 93 (2017) 148-152.

[18] V. S. Marakatti, S. C. Sarma, B. Joseph, D. Banerjee, S. C. Peter, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 3602-3615.

[19] X. Liu, A. Wang, X. Wang, C. Y. Mou, T. Zhang, Chem. Commun. 27 (2008) 3187-3189.

[20] J. Liu, L. Zhang, J. Zhang, T. Liu, X. S. Zhao, Nanoscale. 5 (2013) 11044-11051.

[21] R. Habibpour, R. Vaziri, Int. J. Nano Dimens. 7 (2016) 208-224.

[22] H. T. Pham, N. T. Cuong, N. M. Tam, N. T. Tung, J. Phys. Chem. A 120 (2016) 7335-7343.

[23] X. Dong, L. Guo, C. Wen, N. Ren, Z. Cao, N. Liu, L. L. Guo, Res. Chem. Intermed. 41 (2015) 10049-10066.

[24] E. Florez, F. Mondragon, P. Fuentealba, J. Phys. Chem. B 110 (2006) 13793-13798.

[25] J. Wang, G. Wang, X. Chen, W. Lu, J. Zhao, Phys. Rev. B 66 (2002) 014419.

[26] H. Q. Wang, X. Y. Kuang, H. F. Li, Phys. Chem. Chem. Phys. 12 (2010) 5156–5165.

[27] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox Gaussian 09, revision D.01 (Gaussian, Inc., Wallingford, 2013).

[28] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, E. Gustavo, Scuseria, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 146401.

[29] M. Dolg, U. Weding, H. Stoll, H. Preuss, J. Chem. Phys. 86 (1987) 866-872.

[30] S. J. Lu, X. L. Xu, G. Feng, H. G. Xu, W. J. Zheng, J. Phys. Chem. C 120 (2006) 25628-25637.

[31] E. M. Dore, J. T. Lyon, J. Clus.Sci. 27 (2016) 1365-1381.

[32] A. Posada-Amirillas, R. Pacheco-Conteras, Int. J. Quantum Chem. 116 (2016) 1006-1015.

[33] R. S. Ram, C. N. Jarman, P. F. Bernath, J. Mol. Spectrosc. 156 (1992) 468-486.

[34] E. Rohling, J. J. Valentini, J. Chem. Phys. 84 (1986) 6560-6566.

[35] G. L. Gustev, C. W. Bauschlicher, J. Phys. Chem. A 107 (2003) 4755-4767.

[36] P. Jaque, A. Tor-Labbe, J. Chem. Phys. 117 (2002) 3208-3218.

[37] A. Poater, A. Duran, P. Jaque, A. Torro-labbe, M. Sola, J. Chem. B 110 (2006) 6526-6536.

[38] S. Ganguly, M. Kabir, S. Datta, B. Sanyal, A. Mookerjee, Phys. Rev. B 78 (2008) 014402.

[39] P. Bobadova-Parvanova, K. A. Jackson, S. Srinivas, M. Horoi, J. Chem. Phys. 122 (2005) 014310.

[40] M. D. Morse, Chem. Rev. 86 (1986). 1049-1109

[41] J. G. Yao, Z. Y. Tian, Y. X. Wang, Mol. Phys. 109 (2011) 1957-1965.

[42] W. Bouderbala, A. Boudjahem, A. Soltani, Mol. Phys. 1047 (2014). 6-14.

[43] A. Soltani, A. Boudjahem, M. Bettahar, Int. J. Quantum Chem. 116 (2016) 346-356.

[44] B. R. Wang, H. Y. Han, Z. Xie, J. Mol. Struct. 1062 (2014) 174-178.

[45] M. Boulbazine, A. Boudjahem, M. Bettahar, Mol. Phys. 115 (2017) 2495-2507.

[46] W. Bouderbala, A. Boudjahem, Physica . B 454 (2014) 217-223.

[47] A. Boudjahem, M. Boulbazine, M. Chettibi, J. Supercond. Nov. Magn. 31 (2018) 3119-3131.

[48] C. Yu, J. Fu, M. Muzzio, T. Shen, D. Su, J. Zhu, S. Sun, Chem. Mater. 29 (2017) 1413-1418.

[49] A. Boudjahem, W. Bouderbala, M. Bettahar, Fuel Process. Technol. 92 (2011) 500-506.

[50] A. Boudjahem, M. Chettibi, S. Monteverdi, M. Bettahar, J. Nanosci. Nanotechnol. 9 (2009) 3546-3554.

[51] T. Lu, F. W. Chen, J. Comput. Chem. 33 (2012) 580-592.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Les clusters métalliques jouent un rôle important dans le raccordement des différentes disciplines, surtout la chimie moléculaire, la physique de l'état solide, la chimie des surfaces et la catalyse. En particulier, les nanoclusters métalliques à base de cuivre sont un sujet de recherche intéressant, à cause de leur intérêt industriel et technologique, et aussi de leur impact sur l'environnement dans notre vie quotidienne. Le développement de nouveaux nanocatalyseurs, et de nouvelles technologies pour leur préparation et leur mise en œuvre déjà passe par une connaissance approfondie des propriétés physico-chimiques des nanoclusters.

Pour mieux comprendre ces propriétés physico-chimiques des nanoclusters CuM (M= Ni et Mn) nous avons étudié théoriquement la stabilité, les propriétés électroniques et catalytiques de ces clusters à base de cuivre en utilisant les méthodes DFT/TPSS/BLYP. Cette étude a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- Les résultats obtenus pour les configurations les plus stables des clusters Ni_nCu (n = 2-10) et Cu_nMn (n = 2-12) montrent que les géométries les plus stables de ces clusters sont les structures 3D, à l'exception des clusters avec $n \leq 3$. Pour les isomères avec $n \geq 4$, toutes les géométries planes optimisées dans cette étude ont été trouvées moins stables en comparant avec les configurations 3D.
- La stabilité des clusters binaires a également été étudiée par la même théorie en termes E_b, Δ^2E, ΔE_f et l'écart énergétique HOMO-LUMO (E_g). Pour les clusters Ni_nCu, les résultats obtenus montrent que les clusters Ni_4Cu, Ni_5Cu et Ni_7Cu sont plus stables que les autres clusters. Par contre, les clusters Cu_6Mn et Cu_9Mn sont trouvés les plus stables pour les clusters de cuivre dopés par le manganèse.
- Pour les clusters Ni_nCu (n=2-10), un écart énergétique HOMO-LUMO plus élevé a été obtenu pour le cluster Ni_5Cu (2.265 eV), ce qui suggère sa plus grande stabilité chimique. Pour les clusters Cu_nMn, les résultats obtenus montrent que les écarts énergétiques gap HOMO-LUMO calculés varient entre 0.471 à 2.444 eV, ce qui indique un comportement semi-conducteur de ces clusters binaires. Une petite valeur d'E_g a été observée pour le cluster $Cu_{12}Mn$, suggérant une réactivité chimique plus élevée pour ce cluster en comparant avec les clusters voisins.

- Les calculs de magnétisme montrent que les moments magnétiques des clusters Ni_nCu varient entre 0.33 et 1.16 μ_B/atome. Un moment magnétique plus élevé est obtenu pour le cluster Ni_5Cu (1.16 μ_B/atome). La géométrie des clusters Ni_nCu a une forte influence sur le moment magnétique pour les clusters binaires Ni_nCu. En plus, le moment magnétique pour ces clusters est localisé sur les atomes de nickel, tandis que la contribution de l'atome de Cu dans le moment magnétique des clusters est très faible. Pour les clusters Cu_nMn, le moment magnétique est principalement localisé sur l'atome de manganèse, et sa valeur calculée pour ces clusters binaires varie entre 3 et 6 μ_B.
- L'analyse PDOS montre que le magnétisme dans les clusters de nickel dopés par l'atome de cuivre provient principalement des états 3d des atomes de nickel, alors que la contribution des états s et p est relativement faible.
- La réactivité de chaque atome dans les clusters Cu_nMn a été évaluée à l'aide de la fonction de Fukui condensée (f_k^+). Les résultats obtenus montrent que la réactivité des clusters binaires Cu_nMn est principalement localisée sur l'atome de Mn, et les atomes de Cu ont été trouvés moins réactifs. Par conséquent, l'atome de Mn dans ces clusters binaires peut être considéré comme le site le plus actif qui subit des réactions avec des réactifs nucléophiles.
- L'analyse ELF pour les clusters Cu_nMn montre qu'une faible fonction de localisation électronique ($0.15 \leq ELF \leq 0.35$) a été observée entre les atomes des clusters Cu_nMn indiquant une liaison ionique s'établît entre les atomes dans les clusters binaires.

ANNEXE
ARTICLES

Journal of Cluster Science (2019) 30:31–44
https://doi.org/10.1007/s10876-018-1456-5

ORIGINAL PAPER

Stability, Electronic and Magnetic Properties of Mn-Doped Copper Clusters: A Meta-GGA Functional Investigation

Mouhssin Boulbazine[1,2] · Abdel-Ghani Boudjahem[1]

Received: 19 February 2018 / Published online: 28 September 2018

Abstract

DFT calculations were performed to investigate the stability, reactivity, electronic and magnetic properties of the Cu_nMn (n = 2–12) clusters. The obtained results show that the Cu_6Mn and Cu_9Mn clusters are found more stable than the neighboring clusters. The calculated HOMO–LUMO energy gaps vary from 0.471 to 2.444 eV, suggesting a semiconductor-like feature of these binary clusters. The condensed Fukui function (f_k^+) for nucleophile attack has been calculated for each atom in Cu_nMn clusters, and the results exhibit that the reactivity was mainly localized at the Mn atom. Accordingly, the Cu_nMn clusters are more favourable to react with a nucleophilic reagent. On the basis of the ELF analysis, a low local localization function has been obtained between the atoms in clusters, indicating an ionic character of the chemical bonds in the Cu_nMn clusters. The analysis of the magnetic properties indicates that the Cu atoms in Cu_nMn clusters show an antiferromagnetic alignment with respect to the Mn atom's magnetic moment, and the magnetic moment of these clusters mostly originates from Mn atom. Moreover, NPA analysis show that the 3d electrons of Mn atom play a substantial role in the magnetic properties for Cu_nMn clusters, and the contribution of the 4s electrons is little.

Keywords DFT · Cu_nMn clusters · Chemical reactivity · Electronic and magnetic properties

Introduction

Metal nanoclusters have received great attention due to their excellent physical and catalytic properties as compared to the bulk matter [1–7]. Therefore, these metal nanoclusters are largely employed in several fields like electronics, magnetic, optical, nanotechnology and heterogeneous catalysis [2, 8–12]. For example, copper nanoclusters display excellent reactivity and high stability in many catalytic reactions [13–15]. Copper clusters prepared by conventional method were found to be the most active for the CO oxidation reaction [14]. Further, the reactivity of these nanoclusters is strongly influenced by the size and dispersion of the metal clusters. The small copper clusters are found to be very active in this reaction, whereas the large copper clusters were less active or inactive. Recently, the catalytic performances of the copper nanoparticles have also been tested in the water–gas shift reaction [15]. These nanoclusters exhibited high activity and thermal stability under the reaction conditions. Manganese nanoclusters play also a substantial role in chemical processes, particularly; it was employed as an efficient nanocatalyst for the partial reduction of polycyclic aromatic and heteroaromatic hydrocarbons under mild conditions [13]. Another interesting aspect is their magnetic properties, which shows that the Mn_x nanoclusters (x = 11–99) are superparamagnetic at low temperature (68 K), and the magnetic moments per atom vary from 0.40 to 1.40 μ_B/atom [16]. Large magnetic moment per atom has been observed for Mn_{15} cluster in comparison with the other nanoclusters.

By doping copper nanoclusters with transition metal atoms, one can generate novel physico-chemical and catalytic properties of doped copper clusters. The reason is that addition of a second metal is a way to improve the

Electronic supplementary material The online version of this article (https://doi.org/10.1007/s10876-018-1456-5) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Abdel-Ghani Boudjahem
Boudjahem@yahoo.fr

1 Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Box 401, 24000 Guelma, Algeria

2 Laboratory of Applied Chemistry, University of Guelma, Box 401, 24000 Guelma, Algeria

MOLECULAR PHYSICS, 2017
VOL. 115, NO. 20, 2495–2507
https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1329561

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

RESEARCH ARTICLE

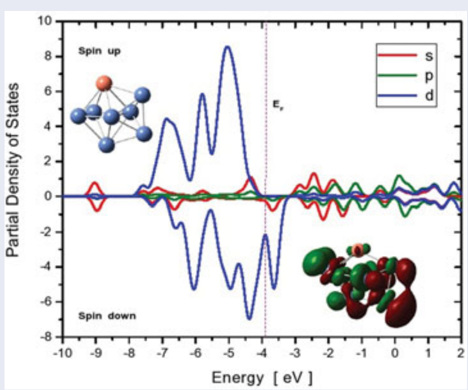
Stabilities, electronic and magnetic properties of Cu-doped nickel clusters: a DFT investigation

Mouhssin Boulbazine[a,b], Abdel-Ghani Boudjahem[a] and Mohamed Bettahar[c]

[a]Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Guelma, Algeria; [b]Laboratoire de Chimie Appliquée, Université de Guelma, Guelma, Algérie; [c]Institut Jean Barriol, SRSMC, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université de Lorraine, Boulevard des Aiguillettes, Vandoeuvre Cédex, France

ABSTRACT

In this paper, we investigate the electronic and magnetic properties of Cu-doped nickel clusters by means of density functional theory. The stabilities of these clusters have also been studied in terms of the binding energies, second-order difference of energies, fragmentation energies and HOMO–LUMO energy gaps. The obtained results reveal that the N_4Cu, N_5Cu and Ni_7Cu clusters are found to be more stable that than all other clusters. Higher HOMO–LUMO gap was observed for Ni_5Cu cluster (2.265 eV), indicating its higher chemical stability. A half-metallic behaviour has also been observed for the Ni_nCu clusters, which suggests that these clusters can be employed as nanocatalysts for several catalytic processes, particularly for hydrogenation and dehydrogenation reactions. The magnetism calculations show that the magnetic moment is mostly located on the Ni atoms, and the contribution of the Cu atom to the total magnetic moment in the Ni_nCu clusters is very small. Furthermore, partial density of states analysis indicates that the 3d orbitals in Ni atoms are mostly responsible for the magnetic behaviour of these clusters, and the s orbitals have a very little contribution to the total magnetic moment.



ARTICLE HISTORY
Received 24 February 2017
Accepted 2 May 2017

KEYWORDS
DFT; Ni_nCu clusters; stabilities; HOMO–LUMO energy gaps; electronic and magnetic properties

1. Introduction

Over the last two decades, small metal clusters of different sizes have received considerable attention due to their unique electronic, magnetic and optical properties, as compared to the bulk metals [1–6]. These metal clusters were also successfully used as a good nanocatalysts in many chemical reactions [7–11]. For example, nickel clusters show an excellent activity and high selectivity for hydrogenation reactions [10,12–14]. In the hydrogenation of benzene reaction, the catalytic activity of nickel nanoclusters increased with the temperature reaching a total conversion at 175 °C [13,14]. Furthermore, the obtained results indicate that the size and shape of the clusters strongly influences their intrinsic chemical reactivity. Also, the experimental observations show that not only the particle size and shape but also the method of preparation and nature of metal precursor influence the surface and catalytic properties of these nickel clusters [15,16]. Copper is also the most important element that plays an important role in technical processes. Particularly, it is used as nanocatalyst for methanol synthesis [17,18]. Recently, the copper clusters supported on

CONTACT Abdel-Ghani Boudjahem boudjahem.abdelghani@univ-guelma.dz, Boudjahem@yahoo.fr

Journal of Superconductivity and Novel Magnetism (2018) 31:3119–3131
https://doi.org/10.1007/s10948-018-4579-x

ORIGINAL PAPER

Electronic and Magnetic Properties of Os-Doped Rhodium Clusters: a Theoretical Study

Abdel-Ghani Boudjahem[1] · Mouhssin Boulbazine[1,2] · Moussa Chettibi[1]

Received: 4 January 2018 / Accepted: 18 January 2018 / Published online: 31 January 2018

Abstract

The stability and electronic and magnetic properties of Rh_nOs ($n = 2$–12) clusters in their most stable configurations were systematically studied by using density functional theory (DFT) at M06L/aug-cc-pVDZ level. Calculation of the second-order difference of energies and fragmentation energies exhibited that Rh_3Os, Rh_5Os, Rh_7Os, and Rh_9Os clusters are more stable than any other clusters. The calculated HOMO-LUMO energy gaps of the Rh_nOs clusters are found to be in the range of 0.018 to 0.299 eV, implying that the metallic behavior can appear in these clusters. Accordingly, the Rh_nOs clusters can be employed as heterogeneous nanocatalysts in many chemical reactions. The local Fukui function (f_k^-) has also been calculated, and the obtained results reveal that the highest f_k^- values are predicted for the Rh atoms. Therefore, the Rh atoms in the clusters are considered the most reactive sites that undergo reactions with electrophilic reagents. The analysis of the magnetic properties of the Rh_nOs clusters shows that the total magnetic moment per atom of these clusters varies from 0.67 to 1.75 μ_B/atom. And, the PDOS analysis reveals that the d orbitals play a crucial role for the magnetism of the Rh_nOs clusters, and the contribution of the s and p orbitals is small.

Keywords DFT · Rh_nOs clusters · Reactivity · Electronic properties · Magnetic properties

1 Introduction

Over the last two decades, small transition metal clusters have received great attention due to their unique physical properties as compared with individual atoms, molecules, or bulk metal [1–6]. Hence, these clusters are widely applied in microelectronics, optic, magnetic, and nanotechnology [7–11]. They have also been extensively employed as nanocatalysts for various catalytic reactions [12–15]. For example, rhodium nanoclusters display excellent reactivity towards hydrogenation of aromatic compounds and have also been reported in the literature as the nanocatalysts of choice in hydroformylation of alkenes for the production of aldehydes [16–22]. The experimental observation exhibits that the catalytic performance of these clusters depends not only on the cluster size and shape but also on the cluster composition. Another interesting aspect is their remarkable magnetic properties, which shows that the small rhodium clusters are superparamagnetic at 93 K, with magnetic moments ranging from 0.35 to 1.09 μ_B/atom [23].

Osmium is also the most important element that plays an important role in many industrial processes; particularly, it is used as a catalyst for dehydrogenation of alcohols [24]. These heterogeneous osmium catalysts have shown high reactivity and good chemical stability in dehydrogenation of alcohols.

On the other hand, numerous experimental investigations were carried out to study the doped Rh clusters [25–27]. The reason is that addition of a second metal is a way to improve the structural, electronic, magnetic, and catalytic properties of the first one. For example, the molybdenum-doped rhodium clusters exhibited much higher catalytic activity than the pure one [26]. Similar results have been found for the tungsten-doped rhodium clusters. Recently, bimetallic RhPd clusters prepared by alcohol reduction method have also been employed as nanocatalysts for dehydrogenation of ammonia borane [28]. This molecule (ammonia borane) has been widely used today as new potential hydrogen storage

✉ Abdel-Ghani Boudjahem
Boudjahem@yahoo.fr

[1] Nanomaterials Chemistry Group, University of Guelma, Box 401, 24000, Guelma, Algeria

[2] Laboratory of Applied Chemistry, University of Guelma, Box 401, 24000, Guelma, Algeria